

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-45971

(P2004-45971A)

(43) 公開日 平成16年2月12日 (2004. 2. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 1/11	G 0 2 B 1/10	A 2 H 0 9 1
B 3 2 B 7/02	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 27/30	B 3 2 B 27/30	D 4 F 0 0 6
C 0 8 G 81/02	C 0 8 G 81/02	4 F 1 0 0
C 0 8 J 7/04	C 0 8 J 7/04	C E R Z 4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数 3	O L	(全 4 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-205782 (P2002-205782)

(22) 出願日 平成14年7月15日 (2002. 7. 15)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜、反射防止フィルムおよび画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 反射率が低く、耐擦傷性と防汚性に優れた反射防止膜、大量生産に適した塗布型の反射防止膜、更には、耐久性、耐候性に優れた反射防止膜を提供し、それにより反射が防止されたフィルムまたは画像表示装置を提供する。

【解決手段】 式 (I) で示される各繰り返し単位 (成分 (A)、成分 (B) 及び成分 (C)) を、各々少なくとも一種含有するグラフト共重合体 (GP)、並びに、硬化剤及び硬化促進剤のうちの少なくとも一種を含有する皮膜形成用組成物を塗設、硬化させることにより形成された低屈折率層を有する反射防止膜を用いて、反射防止フィルム又は画像表示装置とする。

【化 1】

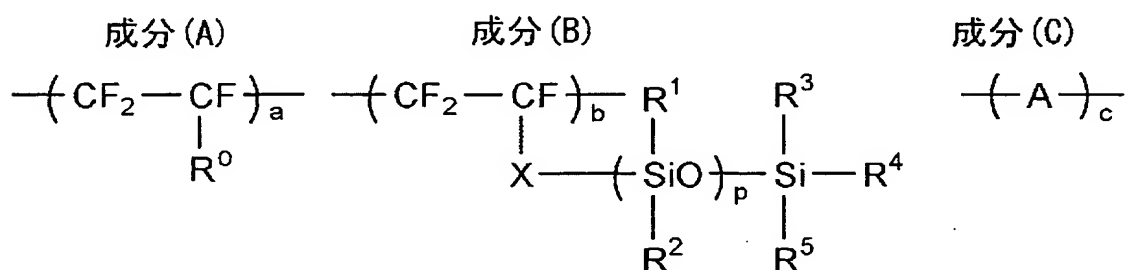
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で示される各繰り返し単位 (成分 (A)、成分 (B) 及び成分 (C)) を、各々少なくとも一種含有するグラフト共重合体 (GP)、並びに、硬化剤及び硬化促進剤のうちの少なくとも一種を含有することから成る皮膜形成用組成物を塗設、硬化させることにより形成された低屈折率層を有することを特徴とする反射防止膜。

【化 1】

一般式 (I)



10

式 (I) 中、 R^0 はフッ素原子又は炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基を表す。 X は、主鎖とポリシロキサン成分を連結する 2 価の有機残基を表す。

20

R^1 及び R^2 は、同じでも異なってよく、各々脂肪族基又はアリール基を表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は同じでも異なってよく、各々一価の有機残基を表す。 p は、10 から 500 の整数を表す。

A は、架橋反応に関与し得る反応性基を少なくとも 1 つ以上含有する側鎖を有する構成成分を表す。

$a \sim c$ は、それぞれ全重合体成分中の質量%を表し、 a は 40～90 質量%、 b は 1～30 質量%及び c は 1～30 質量%を表す。

【請求項 2】

請求項 1 記載の反射防止膜を、透明支持体上に配置したことを特徴とする反射防止フィルム。

30

【請求項 3】

請求項 1 記載の反射防止膜を配置したことを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止膜ならびにそれを用いた反射防止フィルムおよび画像表示装置（特に液晶表示装置）に関する。

【0002】

【従来の技術】

反射防止膜は一般に、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するように光学製品などの表面に設置され、特に良好な視認性を求められる陰極管表示装置 (CRT)、プラズマディスプレイパネル (PDP) や液晶表示装置 (LCD) のような画像表示装置において、その表示面の最表面に配置される。

40

【0003】

このような反射防止膜は、通常、高屈折率層の上に適切な膜厚の低屈折率層を形成することにより作製できる。低屈折率層素材としては反射防止性能の観点からできる限り屈折率の低い素材が望まれ、同時にディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性及び防汚性が要求される。また低い反射率性能を発現するために膜厚の均一性も重要であり、塗布型材料においては、塗布性、レベリング性も重要なファクターになる。

50

【0004】

厚さ100nm前後の薄膜において高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜自体の強度、および下層への密着性を高めることが重要である。材料の屈折率を下げる手段としては、▲1▼フッ素原子を導入する、▲2▼密度を下げる（空隙を導入する）という手段があるがいずれも皮膜強度および密着性が損なわれ耐擦傷性が低下する方向である。

【0005】

低屈折率性を保ちながら耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効である。滑り性付与に対してはフッ素の導入、シリコーンの導入等の手法が有効であり、これらの手段は表面張力を下げるために他の目的であるレベリング性付与にも効果が期待できる。低屈折率層に含フッ素ポリマーを用いる場合にはそれ自体でも滑り性を有しているが、溶剤可溶化するために炭化水素系共重合成分を50%程度導入した側鎖の短いフッ素系材料単独では十分な滑り性が得られず、シリコーン化合物と組み合わせることが従来より行なわれてきた。

【0006】

低屈折率層素材に対して少量のシリコーン化合物を添加することにより、滑り性発現効果および耐擦傷性改良効果は顕著に現れる。また、滑り性に加えて撥水性、防汚性等の効果も発現する。しかし一方で、低屈折率層素材との相溶性（皮膜の透明性）、経時あるいは高温条件下でのブリードアウト、接触媒体へのシリコーン成分の転写、これらに伴う性能の劣化、製造ラインの汚染等さまざまな問題があった。特に反射防止膜においては、相溶性不足によるヘイズ発生は光学性能を悪化させるため大きな問題である。また塗布後の膜を巻き取った際に、膜の裏面にシリコーンが付着することがその後の加工工程に支障をきたすため大きな問題になっている。すなわち、シリコーン部位のみ効果的に表面に偏析させて、シリコーンに結合した残りの部位は低屈折率層皮膜中に効果的にアンカリングさせる技術が求められている。

【0007】

この問題に対して特開平11-189621号、同11-228631号、特開2000-313709号公報にはシリコーンマクロアゾ開始剤を用いてポリシロキサンプロック共重合成分を導入した含フッ素オレフィン共重合体およびその反射防止膜用途への適用が記載されている。この手法により皮膜の均一性、耐久性は大幅に向上するが、残存開始剤又は開始剤種同志のラジカルカップリングによって生成した成分を完全に除去することが難しく、強制条件下での接触媒体へのシリコーン転写性は完全には押さえることができない。ポリマー中へのより均質な導入が必要と考えられる。

【0008】

シリコーン成分を含フッ素共重合体にグラフトさせる手法として、特開昭56-28219号にはエポキシ基を含有する含フッ素オレフィン共重合体とアミノ基含有ポリシロキサンとの高分子反応、WO98/29505号には、水酸基を含有するパーフルオロオレフィン共重合体とエポキシ基含有ポリシロキサンの高分子反応について記載されているが、反射防止膜用途への適用に関しては記載されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、第1に、反射率が低く、耐擦傷性と防汚性に優れた反射防止膜を提供することであり、第2に大量生産に適した塗布型の反射防止膜を提供することであり、第3に耐久性、耐候性に優れた反射防止膜を提供することであり、第4に反射が防止されたフィルムまたは画像表示装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下に示す(1)～(5)の構成により達成されることが見出された。

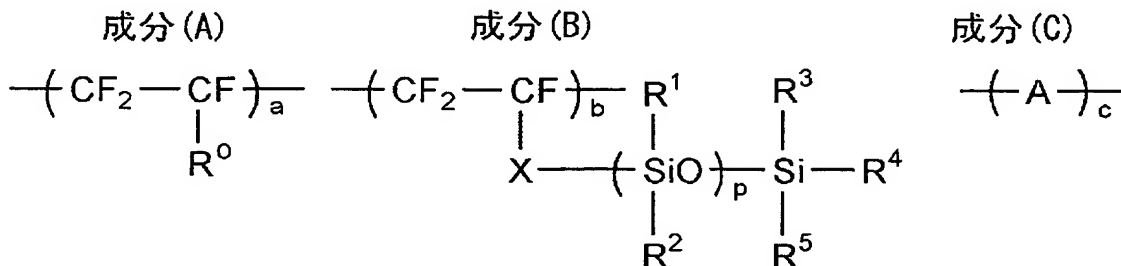
(1) 下記一般式(I)で示される各繰返し単位(成分(A)、成分(B)及び成分(C))を、各々少なくとも一種含有するグラフト共重合体(GP)、並びに、硬化剤及

び硬化促進剤のうちの少なくとも一種を含有することから成る皮膜形成用組成物を塗設、硬化させることにより形成された低屈折率層を有することを特徴とする反射防止膜。

【0011】

【化2】

一般式 (I)



10

【0012】

式 (I) 中、 R^0 はフッ素原子又は炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基を表す。X は、主鎖とポリシロキサン成分を連結する 2 価の有機残基を表す。

R^1 及び R^2 は、同じでも異なってよく、各々脂肪族基又はアリール基を表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は同じでも異なってよく、各々一価の有機残基を表す。p は、10 から 500

20

の整数を表す。A は、架橋反応に関与し得る反応性基を少なくとも 1 つ以上含有する側鎖を有する構成成分を表す。

a～c は、それぞれ全重合体成分中の質量%を表し、a は 40～90 質量%、b は 1～30 質量%及び c は 1～30 質量%を表す。

【0013】

(2) 前記低屈折率層が平均粒径 5～50 nm のシリカ微粒子を含有することを特徴とする (1) 項記載の反射防止膜。

(3) 上記 (1) 又は (2) 項に記載の反射防止膜を透明基材上に配置したことを特徴とする反射防止フィルム。

30

(4) 前記低屈折率層と透明基材との間に、無機微粒子を含有する高屈折率層を有することを特徴とする (3) 項記載の反射防止フィルム。

【0014】

(5) 上記 (1) もしくは (2) 項に記載の反射防止膜または (3) もしくは (4) 項記載の反射防止フィルムを配置したことを特徴とする画像表示装置。

【0015】

本発明の反射防止膜は、低屈折率層のみからなる単層構成でもよく、また、中・高低屈折率層、ハードコート層などと積層した多層構成であってもよい。この反射防止膜は、前もって反射防止フィルムを形成してから画像表示装置に配置してもよく、また、画像表示装置などに直接 (その場で) 形成し配置してもよい。

40

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の反射防止膜に関して説明する。

【0017】

〔反射防止膜の層構成〕

本発明の反射防止膜の代表的な層構成を図 1 を参照しながら説明する。

図 1 は、好ましい反射防止膜の好ましい層構成を示す断面模式図である。図 1 の (a) に示す態様は、透明支持体 4、ハードコート層 3、高屈折率層 2、そして低屈折率層 1 の順序の層構成を有する。(a) のように、高屈折率層 2 と低屈折率層 1 とを有する反射防止膜では、特開昭 59-50401 号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式 (

50

i)、低屈折率層が下記式(i i)をそれぞれ満足することが好ましい。

【0018】

【数1】

$$(i) \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

【0019】

式(i)中、mは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_1 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は高屈折率層の層厚(nm)である。 10

【0020】

【数2】

$$(ii) \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

【0021】

式(ii)中、nは正の奇数(一般に1)であり、 n_2 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は低屈折率層の層厚(nm)である。 20

【0022】

高屈折率層の屈折率 n_1 は、一般に透明フィルムより少なくとも0.05高く、そして、低屈折率層の屈折率 n_2 は、一般に高屈折率層の屈折率より少なくとも0.1低くかつ透明フィルムより少なくとも0.05低い。更に、高屈折率層の屈折率 n_1 は、一般に1.57~2.40の範囲にある。

【0023】

図1の(b)に示す態様は、透明支持体(4)、ハードコート層(3)、中屈折率層(5)、高屈折率層(2)、そして低屈折率層(1)の順序の層構成を有する。(b)のように、中屈折率層(5)、高屈折率層(2)と低屈折率層(1)とを有する反射防止膜では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記式(i i i)、高屈折率層が下記式(i v)、低屈折率層が下記式(v)をそれぞれ満足することが好ましい。 30

【0024】

【数3】

$$(iii) \quad \frac{h}{4} \lambda \times 0.7 < n_3 d_3 < \frac{h}{4} \lambda \times 1.3$$

【0025】

式(i i i)中、hは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_3 は中屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は中屈折率層の層厚(nm)である。 40

【0026】

【数4】

$$(iv) \quad \frac{j}{4} \lambda \times 0.7 < n_4 d_4 < \frac{j}{4} \lambda \times 1.3$$

【0027】

式 (i v) 中、j は正の整数（一般に 1、2 または 3）であり、 n_4 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_4 は高屈折率層の層厚 (nm) である。

【0028】

【数 5】

$$(v) \quad \frac{k}{4} \lambda \times 0.7 < n_5 d_5 < \frac{k}{4} \lambda \times 1.3$$

【0029】

式 (v) 中、k は正の奇数（一般に 1）であり、 n_5 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_5 は低屈折率層の層厚 (nm) である。 10

【0030】

中屈折率層の屈折率 n_3 は、一般に 1.5 ~ 1.7 の範囲にあり、高屈折率層の屈折率 n_4 は、一般に 1.7 ~ 2.2 の範囲にある。

【0031】

図 1 の (c) に示す態様は、透明支持体 (4)、防眩性ハードコート層 (6)、そして低屈折率層 (1) の順序の層構成を有する。このような反射防止膜は、例えば、特開 2001-281410 号公報に記載されているように、低屈折率層が、下記式 (vi) を満足することが好ましい。

【0032】

【数 6】

$$(vi) \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_6 d_6 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

【0033】

式 (vi) 中、m は正の奇数（一般に 1）であり、 n_6 は低屈折率層の屈折率であり、 d_6 は低屈折率層の層厚 (nm) である。

【0034】

また、式 (i) ~ (vi) 中の λ は光線の波長であり、可視領域の反射防止層として用いる場合の λ は 380 ~ 680 nm の範囲の値であり、また、可視光線以外にも可視領域近傍の紫外線、赤外線に対しても有効である。ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。例えば中屈折率層は高屈折率層に添加する高屈折率無機微粒子の含率を変えるなどの方法で作製される。

以上の層構成を有する本発明の反射防止膜において、少なくとも、本発明に従い改良された低屈折率層を用いる。

【0035】

【低屈折率層】

低屈折率層は図 1 の (a)、(b) 及び (c) に示すごとく高屈折率層の上層に配置される。通常、低屈折率層の上側が反射防止膜の表面である。

低屈折率層の屈折率は、好ましくは 1.20 ~ 1.49 であり、1.20 ~ 1.45 であることがより好ましく、1.20 ~ 1.43 であることが特に好ましい。

低屈折率層の厚さは、10 ~ 400 nm であることが好ましく、30 ~ 200 nm であることがさらに好ましい。低屈折率層のヘイズは、3% 以下であることが好ましく、2% 以下であることがさらに好ましく、1% 以下であることが最も好ましい。具体的な低屈折率層の強度は、1 kg 荷重の鉛筆硬度試験で H 以上であることが好ましく、2H 以上であることがさらに好ましく、3H 以上であることが最も好ましい。

【0036】

本発明の低屈折率層は、前記一般式 (I) で表される主鎖がフッ素原子を主成分とし、側鎖にポリシロキサン成分を有するグラフト共重合体 (GP) を、硬化剤とともに硬化され 50

たマトリックス層から成る。

本発明の一般式 (I) で示されるグラフト共重合体 (GP) について詳細に説明する。

【0037】

グラフト共重合体 (GP) 中の重合体成分 (A) 中、 R^0 は、フッ素原子又は炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基を表す。 R^0 がパーフルオロアルキル基を表す場合には、成分 (A) に相当する単量体の重合反応性の観点からは、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基が好ましい。

【0038】

成分 (A) は、全重合体成分中の質量% (a) として、40～90質量%であることが好ましく、更には45～80質量%が好ましい。

【0039】

次に、グラフト共重合体 (GP) の重合体成分 (B) について説明する。

成分 (B) 中、 R^1 及び R^2 は、同じでも異なってもよく、好ましくは各々置換されてもよい炭素数 1～12 の脂肪族基又は置換されてもよい炭素数 6～14 のアリアル基を表す。

脂肪族基は、炭素数 1～12 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等)、炭素数 2～12 の直鎖もしくは分岐状のアルケニル基 (例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等)、炭素数 3～12 の直鎖もしくは分岐状のアルキニル基 (例えばプロピニル基、ブテニル基、シクロヘキシニル基、オクチニル基等)、炭素数 7～12 のアラルキル基 (例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等)、炭素数 5～12 の脂環式 (例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、トリシクロデシル基、ビスシクロオクチル基、トリシクロドデシル基等) 等が挙げられる。

アリアル基は、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。

これらの脂肪族基及びアリアル基は、置換基を有していてもよく、水素原子を除く 1 価の非金属原子構成の残基であれば限定されるものではない。置換基として、フッ素原子、アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等) が好ましい。 R^1 、 R^2 としては、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、トリフロロメチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ベンジル基、フェニル基が好ましい。

p は 10～500 の整数を表し、好ましくは 50～300 であり、特に好ましくは 100～250 の場合である。

【0040】

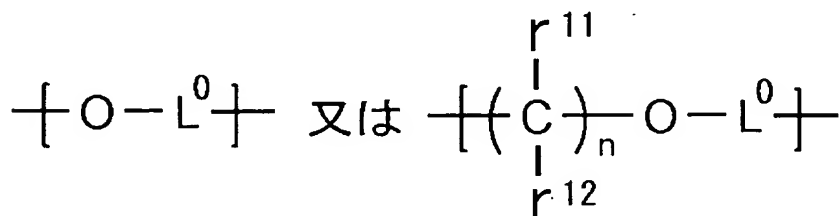
R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ同じでも異なってもよく、1 価の有機基を表す。好ましくは炭素数 1～10 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、オクチル基等)、炭素数 1～10 のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等)、炭素数 6 から 20 のアリアル基 (例えばフェニル基、ナフチル基等) を表し、特に好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基である。これらの基は更に置換基を有していてもよい。

【0041】

X は、主鎖とポリシロキサン成分を連結する 2 価の有機残基を表し、好ましくは下記式で表される 2 価の有機残基を表す。

【0042】

【化 3】



10

20

30

40

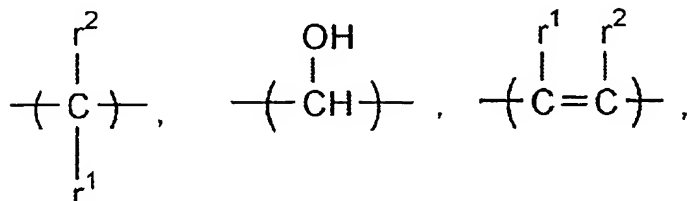
50

【0043】

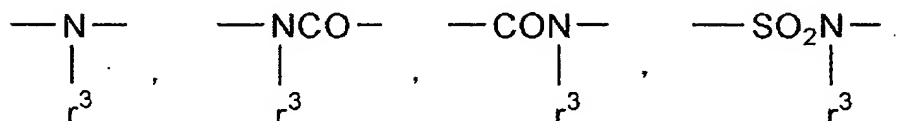
ここで、 r^1 及び r^2 はそれぞれ水素原子又はフッ素原子を表す。 n は 1～12 の整数を表し、好ましくは 1～8 の整数である。 L^O は、酸素原子とポリシロキサン部とを連結する 2 価の連結基を表す。具体的には、

【0044】

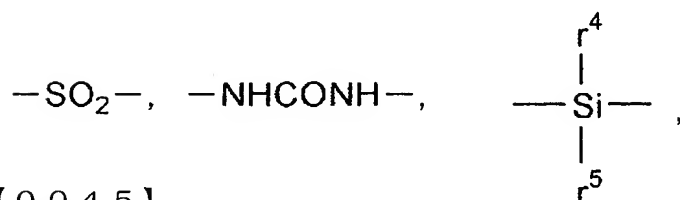
【化 4】



10



20



30

【0045】

2 価の脂環式基（脂環式構造の炭化水素環としては、例えばシクロヘプタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、ビスシクロペンタン環、トリシクロヘキサン環、ビスシクロオクタン環、ビスシクロノナン環、トリシクロデカン環、等）、2 価のアリール環基（アリール環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、等）で示される基等の原子団の任意の組合せで構成されるものである。

【0046】

上記において、 r^1 、 r^2 は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、ハロゲン原子、臭素原子、ヨウ素原子）又は炭素数 1～6 の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリフロロメチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、クロロエチル基等）を表し、 r^3 は、水素原子又は炭素数 1～12 の置換されてもよい炭化水素基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、トリフロロフェニル基等）を表し、 r^4 、 r^5 は、同じでも異なってもよく、炭素数 1～12 の置換されてもよい炭化水素基（具体的には上記 r^3 と同一の内容を表す）を表す。

40

【0047】

一般式 (I) における成分 (B) において、 X は総原子数 6 以上（但し、上記各例において、炭素原子数、ケイ素原子又は窒素原子に直接結合する上記 $r^1 \sim r^5$ で示される水素

50

原子又は置換基の原子は除く)の「連結基」であることが好ましい。

【0048】

成分(B)は、全重合体成分中の質量%(b)として、1~30質量%であることが好ましく、更には5~20質量%が好ましい。この範囲において、反応性ポリシロキサンオリゴマーの高分子反応が十分に進行し、得られる反射防止膜の膜強度、防汚性及び水滴滑落性が良好となる。

【0049】

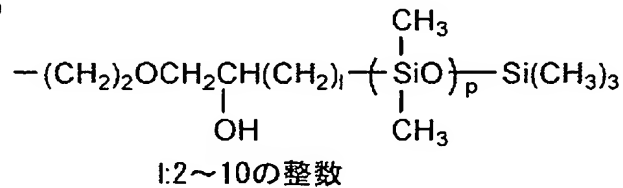
成分(B)における「-X-(ポリシロキサン)」部分の具体例について下記に挙げる。但し、これに限定されるものではない。

【0050】

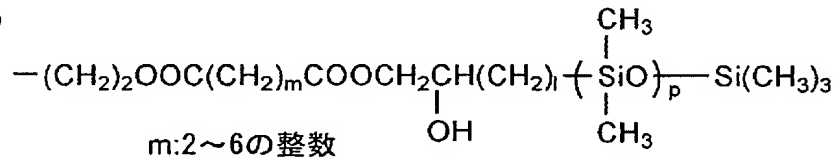
【化5】

10

(b-1)

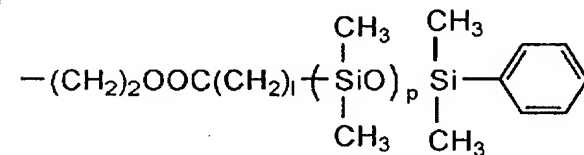


(b-2)

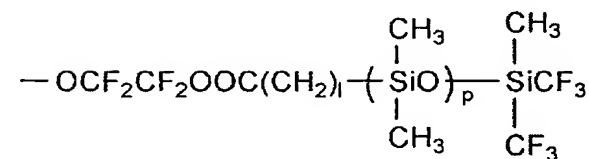


20

(b-3)

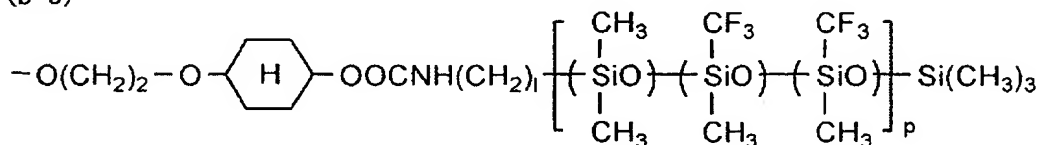


(b-4)



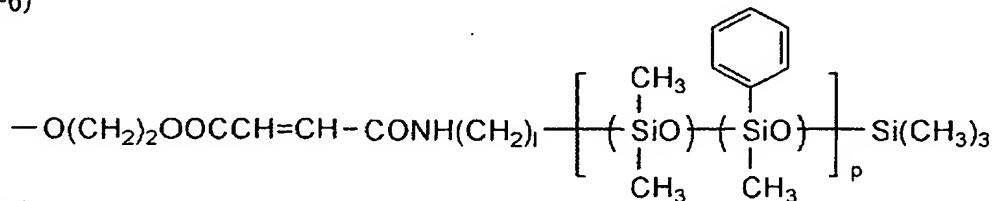
30

(b-5)

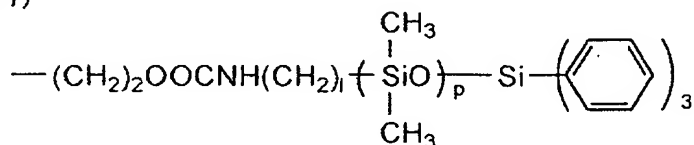


40

(b-6)



(b-7)

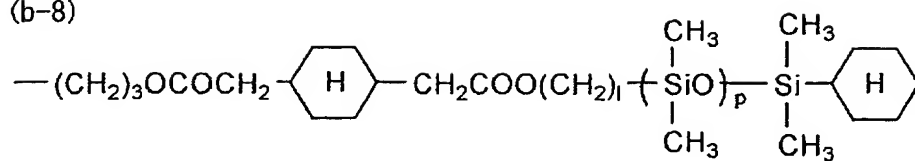


50

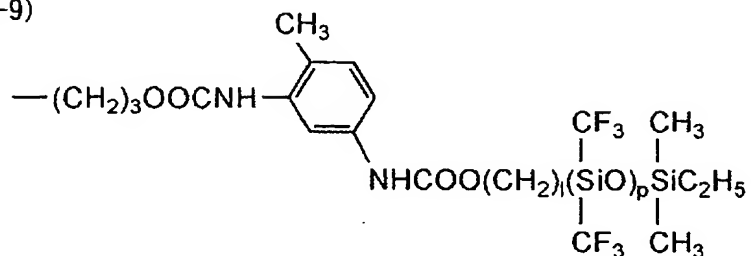
【 0 0 5 1 】

【化 6】

(b-8)

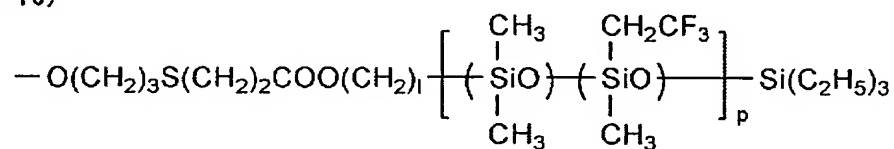


(b-9)



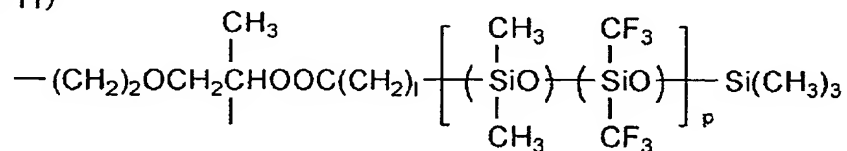
10

(b-10)

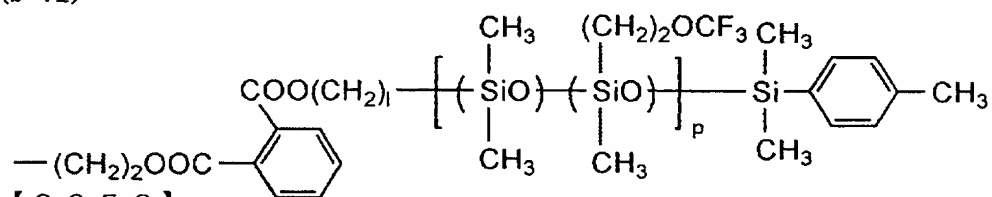


20

(b-11)



(b-12)

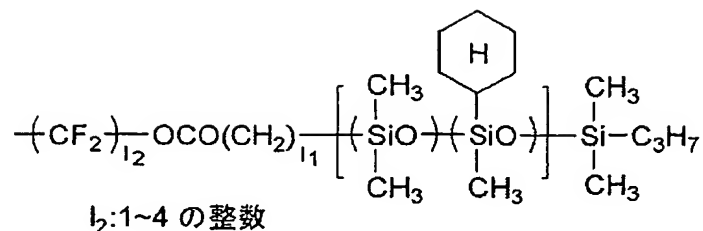


30

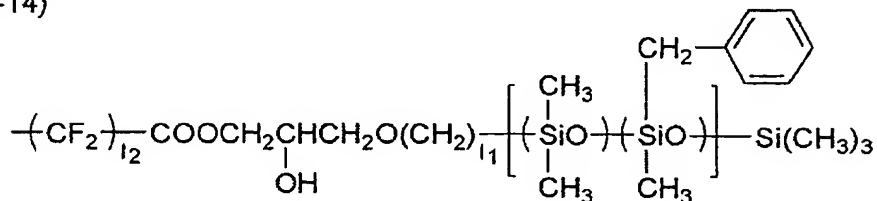
【 0 0 5 2 】

【化 7】

(b-13)

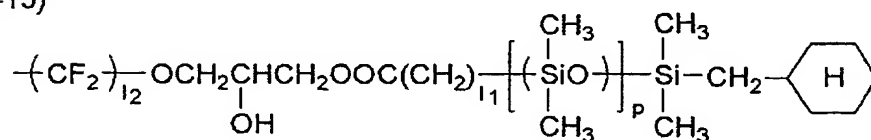


(b-14)



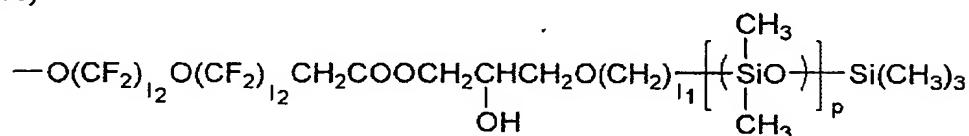
10

(b-15)

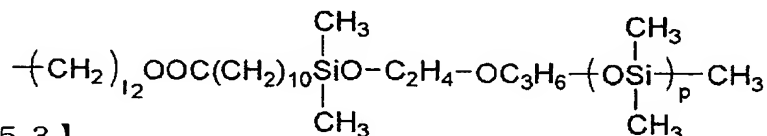


20

(b-16)



(b-17)



30

【0053】

次に一般式 (I) を構成する重合体成分 (C) について説明する。

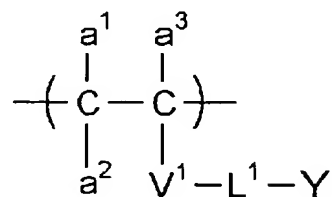
重合体成分 (C) は、架橋反応に関与し得る反応性基を置換基中に含有する、重合体成分 (A) と共重合可能な一官能性単量体に相当する繰り返し単位を表す。具体的には、例えば下記一般式 (I I) で示される成分が挙げられる。

【0054】

【化8】

40

一般式 (I I)



【0055】

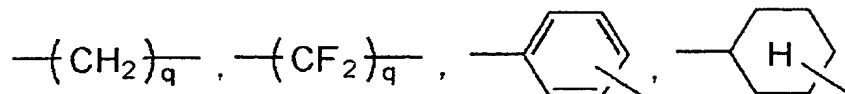
式 (I I) 中、 V^1 は、 ---O--- 、 ---OCO--- 、 ---COO--- 、 ---CONH--- 、又は下記の基

50

を表す（ここで q は 1 ～ 12 の整数を表す）。

【0056】

【化9】



【0057】

L^1 は、 $\text{---V}^1\text{---}$ と ---Y とを連結する 2 価の連結基又は直接結合を表す。2 価の連結基としては、具体的には、前記式の L^0 と同一のものが挙げられる。

10

$\text{---[V}^1\text{---L}^1\text{]---}$ の結合基は、水素原子を除く原子数の総和が 1 ～ 20 個であることが好ましく、更には 4 ～ 8 個が好ましい。この範囲において、硬化反応が速やかに進行するとともに、形成された膜の強度も十分に保持される。

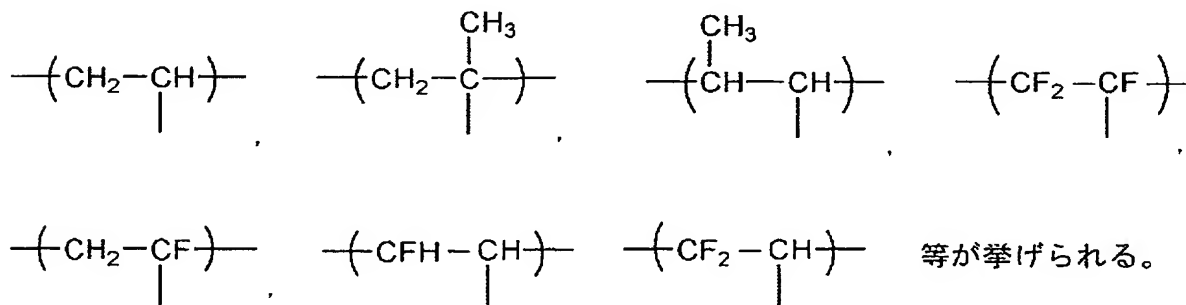
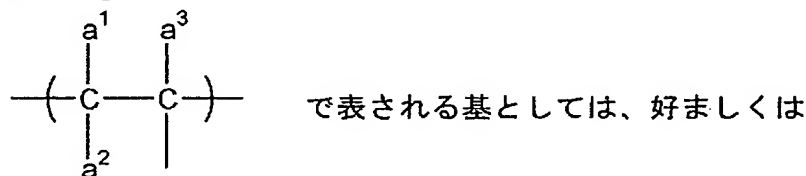
【0058】

a^1 、 a^2 及び a^3 は各々同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）又は炭素数 1 ～ 6 の置換されてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、トリフロロメチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基等）を表す。

【0059】

20

【化10】



30

【0060】

Y は、少なくとも 1 つの架橋反応に関与し得る反応性基を表す。

40

架橋反応に関与し得る反応性基 (Y) としては例えば、活性水素原子を有する基（たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、メルカプト基、 β -ケトエステル基、ヒドロシル基、シラノール基等）、カチオン重合可能な基（エポキシ基、オキサタニル基、オキサゾリル基、ビニルオキシ基等）、酸無水物、ラジカル重合可能な不飽和 2 重結合を有する基（アクリロイル基、メタクリロイル基等）、加水分解性シリル基（例えばアルコキシシリル基、アシルオキシシリル基等）、求核剤によって置換され得る基（活性ハロゲン原子、スルホン酸エステル等）、イソシアナート基（保護されており、加熱によりイソシアナート基を発生するブロックイソシアナート基でも良い）等が挙げられる。

これらの反応性基は、単量体段階から導入されてもよいし、高分子反応により導入してもよい。高分子反応は、従来公知の化学結合しうる官能性同志との組合せを適宜に選択して

50

行なうことができる。例えば岩倉義男、栗田恵編「反応性高分子」(株)講談社刊、(1977年)等に記載されている方法が挙げられる。

【0061】

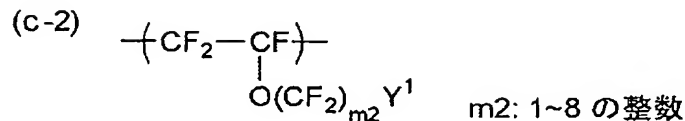
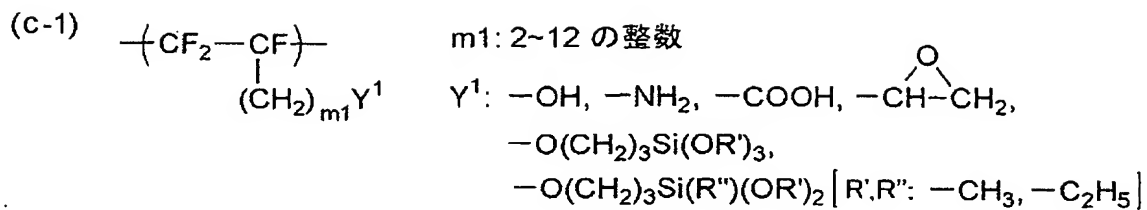
上記の架橋反応性基の中で、好ましくは水酸基、エポキシ基、ビニルオキシ基、(メタ)アクリロイル基または加水分解性シリル基である。

これらの架橋反応性基を有する共重合成分の含有量は、全重合体成分中1～30質量%の範囲であることが好ましく、5～25質量%の範囲であることがより好ましく、5～20質量%の範囲であることが特に好ましい。この範囲において、硬化膜の強度、膜形成後の表面の防汚性等が好ましい。

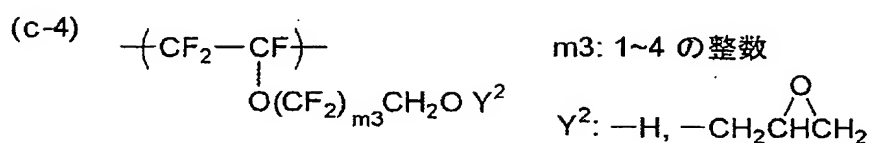
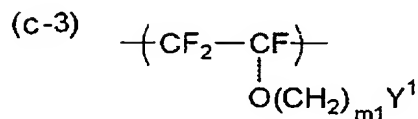
具体的な架橋反応に関与し得る重合単位を以下に例示する。但し、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0062】

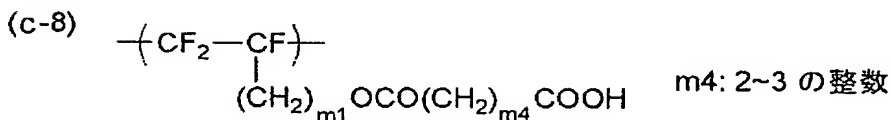
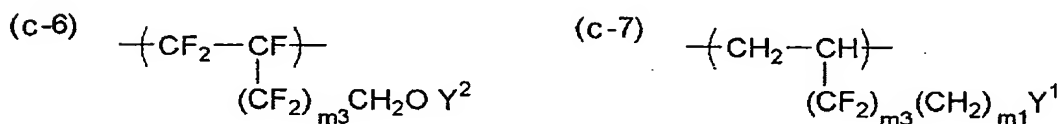
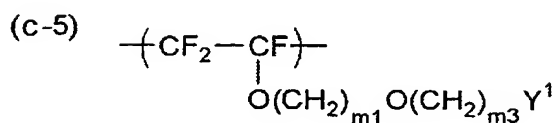
【化11】



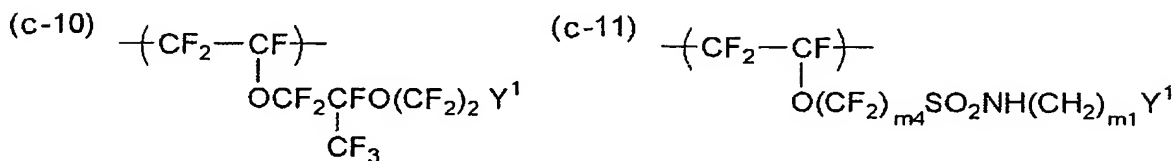
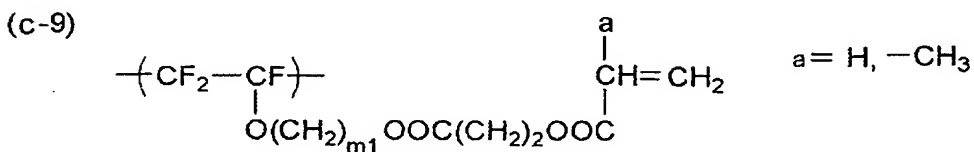
10



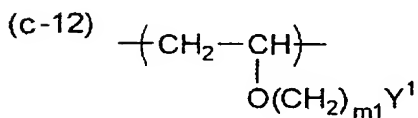
20



30



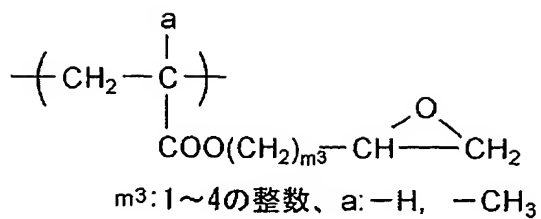
40



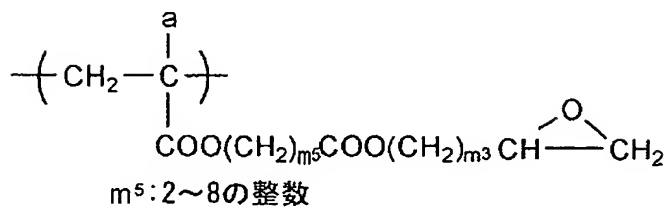
【 0 0 6 3 】

【 化 1 2 】

(c-13)

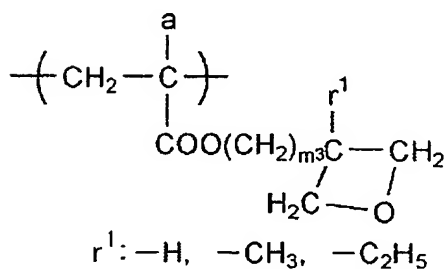


(c-14)



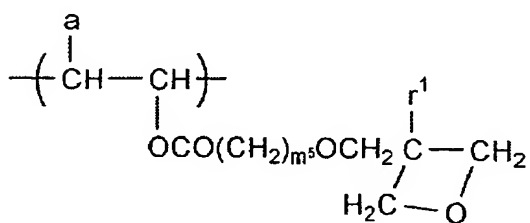
10

(c-15)

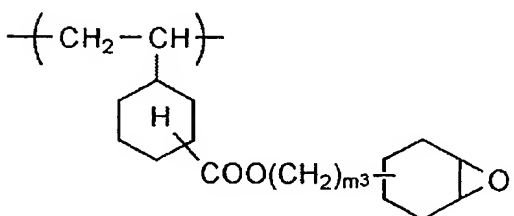


20

(c-16)

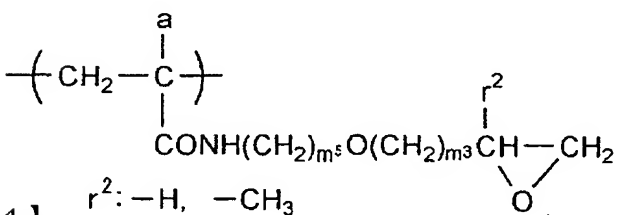


(c-17)



30

(c-18)

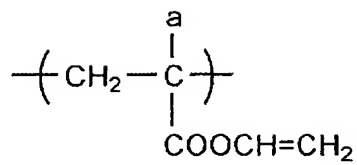


40

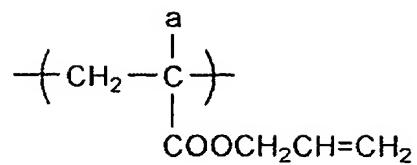
【0064】

【化13】

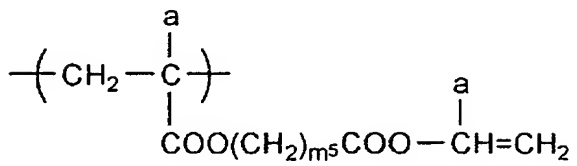
(c-19)



(c-20)

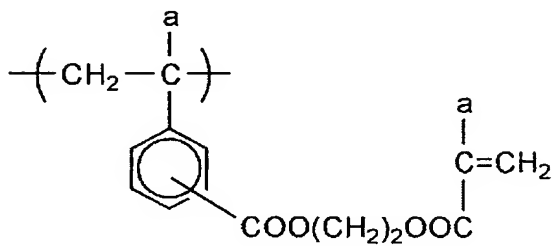


(c-21)

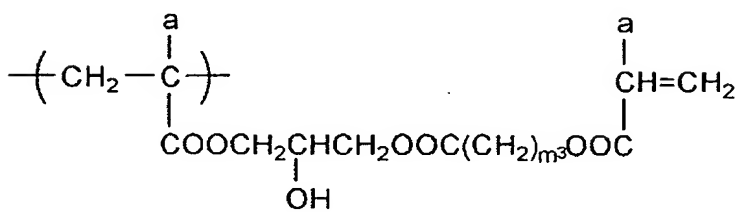


10

(c-22)

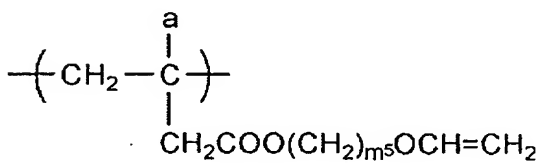


(c-23)



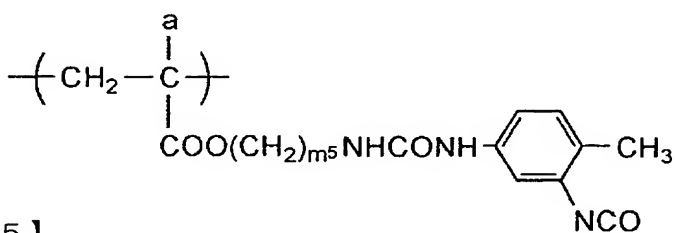
20

(c-24)



30

(c-25)

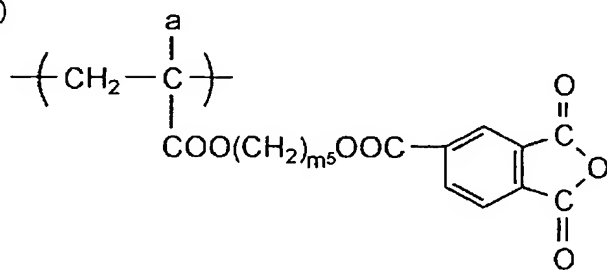


【 0 0 6 5 】

【 化 1 4 】

40

(c-26)



【 0 0 6 6 】

50

本発明のグラフト共重合体 (GP) は、前記成分 (A) ~ (C) の共重合成分の他に、前記共重合成分と共重合可能な単量体に相当する他の共重合成分を含有してもよい。

例えば、アルキルビニルエーテル (アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、シクロヘキシルビニルエーテル、炭素数 1 ~ 30 の含フッ素アルキルビニルエーテル [例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等であっても、分岐構造 {例えば $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等} を有していても良く、また脂環式構造 (好ましくは 5 員環または 6 員環、例えば パーフフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等) を有していても良く、エーテル結合 (例えば $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等) を有していても良い。]、脂肪族カルボン酸のビニルエステル又はアリルエステル (例えば脂肪族カルボン酸として、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シクロヘキサノカルボン酸等) 等が挙げられる。

これらの共重合成分の導入量は、全重合体成分中、30 質量%以下であることが好ましく、20 質量%以下であることがより好ましく、5 ~ 10 質量%の範囲であることが特に好ましい。

硬度、基材への密着性、溶剤への溶解性、透明性等種々の観点から適宜選択することができる。

【0067】

a ~ c は各構成成分の全重合体中における質量%を表す。具体的には、各構成成分の項で記載した通りである。但し、本発明のグラフト共重合体 (GP) の質量組成比は以下の通りであることが好ましい。

【0068】

本発明のグラフト共重合体は、側鎖 (グラフト部分) を構成するポリシロキサン成分の主鎖の片末端に反応性基 (例えば、カルボキシル基、環状酸無水物基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、イソシアナート基、エポキシ基、ホルミル基、ハロゲン原子 (塩素、臭素、ヨウ素等) を結合した一官能性ポリシロキサン (SP) を該反応性基と化学結合する相対する反応性基を含有するパーフルオロオレフィン共重合体 (FP) と高分子反応により製造される。

ここで、パーフルオロオレフィン共重合体 (FP) 100 質量部に対して、反応性シロキサン (SP) x 質量部を用いて高分子反応を行う。この際用いる共重合体 (FP) は、本発明のグラフト共重合体 (GP) 中の重合体成分 (A) を a' 質量%、反応性シロキサン (SP) と高分子反応を生じない他の反応性基含有成分 (C) を c' 質量%とする。

【0069】

【数 7】

グラフト共重合体 (GP) 中の a は $\left[a' / (100 + x) \right] \times 100$ (質量%)

グラフト共重合体 (GP) 中の b は $\left[x / (100 + x) \right] \times 100$ (質量%)

グラフト共重合体 (GP) 中の c は

$$100 - \left[a + b + \left\{ c' / (100 + x) \right\} \times 100 \right] \text{ (質量\%)}$$

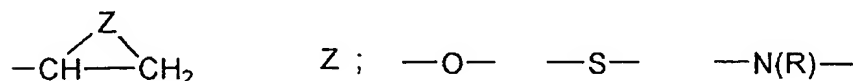
【0070】

本発明のグラフト共重合体 (GP) は、上記の如く、反応性ポリシロキサン (SP) の反応性基と、パーフルオロオレフィン共重合体 (FP) 中の反応性基とが化学結合する組み合わせで任意に製造される。例えば、活性水素原子を有する反応性基 (水酸基、アミノ基

、メルカプト基、カルボキシ基等)は、イソシアナート基、エポキシ基又は環状酸無水物基との組み合わせ、エポキシ基等の3員環基(例えば下記の基)は、上記の活性水素原子を有する反応性基又は環状酸無水物基との組み合わせ、カルボキシ基は水酸基、アミノ基、エポキシ基等の3員環基、イソシアナート基との組み合わせ等が挙げられる。

【0071】

【化15】



(Rはアルキル基)

10

【0072】

反応を促進させるために触媒を併用するのが好ましい。用いる触媒は、従来公知の有機化学反応に基づく高分子反応の反応様式によって適宜選択する。

【0073】

得られたポリマーは、そのまま、本発明の低屈折率層用組成物に供してもよいが(好ましくは、活性水素原子を有する反応性基とイソシアナート基、エポキシ基、あるいは環状酸無水物基との組合せ等の付加反応系等)、ポリマーの貧溶媒中に再沈することが好ましい。

再沈溶媒としては、特に限定されないが、溶媒の乾燥除去が容易なことからメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ヘキサン、石油エーテル、リグロイン等が挙げられる。

20

【0074】

本発明の低屈折率層形成組成物には、硬化剤及び硬化促進剤のうちの少なくとも一種が併用される。これらは、前記本発明のグラフト共重合体(GP)中の架橋反応性部位の硬化反応に応じて、従来公知のものを適宜選択して使用することができる。

例えば、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981年)高分子学会編「高分子データハンドブック 基礎編」培風館(1986年)等に記載されている化合物を用いることができる。

例えば、有機シラン系化合物、ポリイソシアナート系化合物、ポリオール系化合物、ポリアミン系化合物、酸無水化合物類、ポリエポキシ基含有化合物及びエポキシ樹脂(例えば堀内弘編著「新エポキシ樹脂」昭晃堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)、等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)アクリレート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社(1976年)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年刊)等に記載された化合物類が挙げられる。

30

【0075】

例えば一般式(I)のポリマーの成分(C)が加水分解性シリル基を硬化反応性部位として含有する場合には、ゾルゲル反応の触媒として公知の酸、塩基触媒または金属キレート化合物を硬化促進剤として用いることができる。

40

酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、または酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トリフロロメチルスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸等のブレンステッド酸、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタネート等のルイス酸が挙げられる。

塩基としては、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、テトラメチルエチレンジアミン等の無機・有機の化合物が挙げられる。

【0076】

金属キレート化合物としては、活性メチレン化合物(例えば、ジケトン類、β-ケトエス

50

テル類等)とAl、Ti、Zr等の金属原子とのキレート化合物等が挙げられる。例えば特開平11-106704号明細書中の段落番号「0044」～「0046」中に記載の化合物等が挙げられる。

好ましくは、トリ-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムが挙げられる。

【0077】

これら硬化促進剤の使用量は化合物の種類、硬化反応性部位の違いによってまちまちであるが、一般的には低屈折率層形成組成物全固形分に対して0.1～15質量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%程度である。

【0078】

また、低屈折率層形成組成物の保存安定性の観点から、光の作用によって酸又は塩基等の硬化促進剤を発生する化合物を使用しても良い。これらの化合物を使用する場合には、活性エネルギー線の照射によって皮膜の硬化が可能になる。

光の作用により酸を発生する化合物としては、例えば有機エレクトロニクス材料研究会(ぶんしん出版)編「イメージング用有機材料」p187～198、特開平10-282644号等に種々の例が記載されておりこれら公知の化合物を使用することができる。具体的には、 RSO_3^- (Rはアルキル基、アリール基を表す)、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 等をカウンターイオンとするジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等の各種オニウム塩、トリハロメチル基が置換したオキサジアゾール誘導体やS-トリアジン誘導体等の有機ハロゲン化合物、有機酸のo-ニトロベンジルエステル、ベンゾインエステル、イミノエステル、ジスルホン化合物等が挙げられ、好ましくは、オニウム塩類、特に好ましくはスルホニウム塩、ヨードニウム塩類である。光の作用で塩基を発生する化合物も公知のものを使用することができ、具体的にはニトロベンジルカルバメート類、ジニトロベンジルカルバメート類等を挙げることができる。

【0079】

本発明では特に光の作用により、上記記載の酸を発生する化合物を用いることが好ましい。これらの光の作用により、酸あるいは塩基を発生する化合物と併用して増感色素も好ましく用いることができる。本発明の光の作用によって硬化反応を促進する化合物の添加量としては、低屈折率層形成組成物中の全固形分に対して0.1～15質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0080】

さらに硬化を促進する他の硬化促進剤として、脱水剤を使用しても良い。脱水剤としては、例えば、カルボン酸オルトエステル(オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト酢酸メチル等)、酸無水物(無水酢酸等)等を挙げることができる。

【0081】

また、硬化剤として有機シラン化合物を用いることが好ましい。

例えば、アルコキシシラン化合物、アシルオキシシラン化合物等であり、化合物の素材安定性から、アルコキシシラン化合物類が好ましい。

具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノ

プロピルメチルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0082】

更に好ましくは、一般式 $(R^{11})Si(OR^{21})_3$ 、一般式 $(R^{11})(R^{12})Si(OR^{21})_2$ で示されるオルガノシランにおいて、 R^{11} 及び R^{12} のうちの少なくともいずれかの置換基がフッ素原子を含有する化合物が挙げられる。

ここで、 R^{11} は、炭素数1～10の有機基であり、例えば CF_3CH_2- 、 $(CF)_2CH-$ 、 $CF_2=CF-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_3F_7CH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2-$ 、 $CF_3OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_2F_5OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_3F_7OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CF_3)_2CHOCH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_4F_9CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、3-(パーフルオロシクロヘキシルオキシ)プロピル、 $H(CF_2)_4CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H(CF_2)_4CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。

【0083】

オルガノシラン中、 R^{21} は、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アセチル基などが挙げられる。又、 (R^{12}) は、炭素数1～10の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等のアルキル基、そのほか γ -クロロプロピル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリルオキシプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、フェニル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基等の有機基、又は R^{11} と同一の内容のフッ素原子含有の有機基等が挙げられる。

【0084】

硬化剤としての上記シラン化合物は、グラフト共重合体(GP)100質量部当たり、0.5～300質量部程度の添加量が好ましく、特に、グラフト共重合体100質量部当たり、5.0～100質量部程度の添加量とすることが好ましい。

【0085】

一方、重合成分(C)の硬化反応性部位が水酸基、アミノ基、メルカプト基等の活性水素を有する基である場合に用いる硬化剤としては、例えばポリイソシアネート系、アミノプラスト、多塩基酸またはその無水物などを挙げることができる。

【0086】

ポリイソシアネート系としては、*m*-キシリレンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、メチルシリルトリイソシアネートなどのシリルイソシアネート化合物、およびこれらイソシアネート化合物の部分縮合物、多量体や、多価アルコール、低分子量ポリエステル皮膜などとの付加物、イソシアネート基をフェノールなどのブロック化剤でブロックしたブロックポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0087】

アミノプラストとしては、メラミン皮膜、グアナミン皮膜、尿素皮膜などが採用される。中でもメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールの1種または2種以上により少なくとも部分的にエーテル化されたメチロールメラミン(例えばヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、ブチルエーテル化メチロールメラミン等)、又はこれらの縮合物などが挙げられる。

【0088】

多塩基酸またはその無水物としては、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタル酸、無水フタル酸などの芳香族多価カルボン酸またはその無水物やマレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、無水コハク酸などの脂肪族多価カ

ルボン酸またはその無水物などが例示される。

【0089】

一方、ポリマーの硬化反応性基がエポキシ基、オキシタニル基の場合は、活性水素を有する反応性基（例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基）あるいは環状酸無水物含有基との化学反応により硬化させることができる。

この際、上記の両反応性基がグラフト共重合体（GP）中の共重合成分として含有される、あるいは各々の反応性基を少なくとも1種含有するグラフト共重合体（GP）を併用するのいずれでもよい。

この場合に、前記したと同様の酸、塩基、光及び／又は熱により酸あるいは塩基を発生する化合物を硬化促進剤として用いる。

他の好ましい態様として、エポキシ基あるいはオキシタニル基と反応可能な上記の活性水素を有する反応性基又は環状酸無水物含有基を分子中に2ケ以上含有する多官能化合物からなる硬化剤が挙げられる。

【0090】

また、カチオン重合可能な基（カチオン重合性基：活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および／または架橋反応を生ずる反応性基）の場合は、カチオン重合性基の代表例としては、エポキシ基、オキシタン基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルエーテル基などを挙げることができる。本発明ではこれらカチオン重合性基含有化合物のうちの1種を用いてもまたは2種以上を用いてもよい。

【0091】

カチオン重合性化合物の具体例としては、

（1）エポキシ基含有の化合物：脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、芳香族エポキシ樹脂等

（2）トリメチレンオキシド、3，3－ジメチルオキシタン、3，3－ジクロロメチルオキシタン、3－メチル、3－フェノキシメチルオキシタン、1，4－ビス〔（3－エチル－3－オキシタニルメトキシ）メチル〕ベンゼンなどのオキシタン化合物、テトラヒドロフラン、2，3－ジメチルテトラヒドロフランのようなオキシラン化合物、トリオキサン、1，3－ジオキソラン、1，3，6－トリオキサンシクロオクタンのような環状エーテルまたは環状アセタール化合物；

（3）β－プロピオラクトン、ε－カプロラクトン等の環状ラクトン化合物；

（4）エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチイラン化合物；

（5）1，3－プロピンスルフィド、3，3－ジメチルチエタンのようなチエタン化合物；

（6）ビニルオキシ基含有のビニルエーテル化合物；

（7）エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；

；などを挙げることができる。

【0092】

上記した中でも、本発明では、カチオン重合性有機化合物として、エポキシ基、ビニルオキシ基含有の化合物が好ましく用いられ、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物、1分子中に2個以上のビニルオキシ基を有するポリビニルオキシ化合物、1分子中に少なくともエポキシ基とビニルオキシ基を各々一個以上有する化合物、がより好ましく用いられる。特に、カチオン重合性有機化合物として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシ化合物を含有し且つ該脂環式ポリエポキシ化合物の含有量がエポキシ化合物の全質量に基づいて30質量%以上、より好ましくは50質量%以上であるエポキシ化合物（エポキシ化合物の混合物）を用いると、カチオン重合速度、厚膜硬化性、解像度、紫外線透過性などが一層良好になり、しかも樹脂組成物の粘度が低くなって製膜が円滑に行われるようになる。

【0093】

上記した脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いは不飽和脂環族環（例えば、シクロヘキセン、シクロペンテン、ジシクロオクテン、トリシクロデセン等）含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物などを挙げることができる。

【0094】

また、上記した脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジリアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどを挙げるすることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げるすることができる。信越シリコン社製のK-62-722や東芝シリコン社製のUV9300等のエポキシシリコン、*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 28, 497 (1990)に記載されているシリコン含有エポキシ化合物のような多官能エポキシ化合物を挙げるすることができる。

【0095】

また、上記した芳香族エポキシ樹脂としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げるすることができる。

具体例として、例えば特開平11-242101号明細書中の段落番号【0084】～【0086】記載の化合物等が挙げられる。

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0096】

オキセタニル基を含有する化合物としては、分子中に含有されるオキセタニル基の数は1～10、好ましくは1～4である。これらの化合物は、エポキシ基含有化合物と併用することが好ましい。具体的には、例えば特開2000-239309号明細書中の段落番号【0024】～【0025】に記載の化合物、J. V. CRIVELLO et al., *J. M. S. - PURE APPL. CHEM.*, A30, pp. 173～187 (1993)に記載のシリコン含有のオキセタン化合物等が挙げられる。

【0097】

ビスクロオルソエステル化合物としては、例えば特表2000-506908号公報等記載の化合物、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン等の化合物を挙げるすることができる。

【0098】

スピロオルソカーボネート化合物としては、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 4〕ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 4〕ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 5〕デカン等の化合物を挙げるすることができる。

【0099】

ビニルオキシ化合物としては、2-メタクリロイルオキシエチルビニルエーテル、2-アクリロイルオキシエチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル化合物、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物、ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、ハイドロキノ

10

20

30

40

50

ンジビニルエーテル、サゾルシノールジビニルエーテル等の多官能ビニル化合物、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 32, 2895 (1994) に記載されているプロペニル化合物、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 2493 (1995) に記載されているアルコキシアレン化合物、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 1015 (1996) に記載されているビニル化合物、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 2051 (1996) に記載されているイソプロペニル化合物等を挙げる事ができる。具体例として、特開2002-29162号公報明細書中の段落番号[0022]～[0029]記載の化合物等が挙げられる。

10

【0100】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0101】

これらの硬化剤を添加する場合、上記グラフト共重合体(GP)100質量部当り、0.5～300質量部程度の添加量が好ましく、特に、グラフト共重合体(GP)100質量部当り、5.0～100質量部程度の添加量が好ましい。また、これらのカチオン重合性反応性基からなる硬化系は、酸もしくは光酸発生化合物を硬化促進剤として用いる。具体的には、シリル反応性基で記載と同様の化合物が挙げられる。

20

【0102】

一方、ポリマーの架橋反応性部位がラジカル重合可能な不飽和2重結合(アクリロイル基、メタクリロイル基等)を有する場合には硬化剤としてラジカル重合性化合物、そして硬化促進剤として光及び/又は熱でラジカルを発生する化合物を用いることが好ましい。ラジカル重合性化合物は、重合性基を2個～10個含有する多官能性化合物が好ましく、更には2～6個の多官能化合物が好ましい。

【0103】

ポリマー(GP)中に含有するラジカル重合性基と共重合性良好な重合性基を有する重合性化合物を硬化剤として適宜選択して組合せることが好ましい。

30

その共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

40

【0104】

脂肪族多価アルコール化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサンジオール、シクロヘキシルジオール、シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ソルビトール等と不飽和カルボン酸(クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等)とのモノ置換、あるいはポリ置換の重合性化合物が挙げられる。

50

その他のエステル例として、例えばビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0105】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

10

【0106】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げるができる。

【0107】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有する水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

20

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有する。

【0108】

さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0109】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

30

【0110】

更には、フッ素原子含有の単官能もしくは多官能の化合物も好ましく、例えば特開2000-275403号明細書中の段落番号【0059】~【0066】記載の化合物等が挙げられる。

40

ラジカル重合開始剤としては熱の作用によりラジカルを発生するもの、又は光の作用によりラジカルを発生するもののいずれの形態も可能である。

【0111】

熱の作用によりラジカル重合を開始する化合物としては、有機又は無機過酸化物、有機アゾ、ジアゾ化合物、オニウム化合物等を用いることができる。

具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒド

50

ロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾビス-イソブチロニトリル、2-アゾビス-プロピオニトリル、2-アゾビス-シクロヘキサジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等、オニウム化合物として前記シリル反応性基で記載したと同様の化合物等を挙げることができる。

【0112】

光の作用によりラジカル重合を開始する化合物を使用する場合は、活性エネルギー線の照射によって皮膜の硬化が行われる。

このような光ラジカル重合開始剤の例としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。これらの光ラジカル重合開始剤と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

【0113】

熱または光の作用によってラジカル重合を開始する化合物の添加量としては、炭素-炭素二重結合の重合が開始する量であれば良いが、一般的には低屈折率層形成組成物中の全固形分に対して0.1~15質量%が好ましく、より好ましくは0.5~5質量%である。

【0114】

これらの硬化剤を添加する場合も他の硬化剤と同様に、上記グラフト共重合体(GP)100質量部当たり、0.5~300質量部程度の添加量が好ましく、特に、グラフト共重合体(GP)100質量部当たり、5.0~100質量部程度の添加量が好ましい。

【0115】

本発明の低屈折率層形成組成物は、通常本発明のグラフト共重合体(GP)を適当な溶剤に溶解して作製される。この際ポリマーの濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には0.01~60質量%程度であり、好ましくは0.5~50質量%、特に好ましくは1%~20質量%程度である。

【0116】

上記溶剤としては、本発明のグラフト共重合体(GP)を含む組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解または分散されるものであれば特に制限はなく2種類以上の溶剤を併用することもできる。好ましい例としては、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、水などを挙げることができる。

【0117】

本発明の低屈折率層形成組成物にはさらに膜強度または塗布性の改良のためにコロイダル無機粒子を添加しても良い。このようなコロイダル無機粒子としては、粒子径は5~50nmのものが用いられるが、好ましくは、5~30nmのものであり、特に好ましくは、粒子径8~20nmのものである。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、フッ化マグネシウム等が挙げられる。好ましくはコロイダルシリカである。このようなコロイダルシリ

カは、例えば I. M. Thomas 著、Appl. Opt. 25, 1481 (1986) 等に記載の手法に順じて、テトラアルコキシシランを原料としてアンモニア水等の触媒を用いて加水分解・重縮合することにより調整することができる。また市販のものであれば、日産化学工業(株)製スノーテックス IPA-ST、同 MEK-ST、日本エアロジル(株)製 AEROSIL 300、同 AEROSIL 130、同 AEROSIL 50 (いずれも商品名)等を利用することもできる。

【0118】

コロイダル無機粒子の添加量は、低屈折率層塗膜硬化後の全固形分の 5～95 質量%の範囲であり、好ましくは 10～70 質量%、特に好ましくは、20～60 質量%の場合である。

10

【0119】

その他低屈折率層、低屈折率層形成組成物には各種シランカップリング剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤などの添加剤を必要に応じて適宜添加しても良い。

【0120】

[高・中屈折率層]

本発明の反射防止膜が、多層膜の態様をとる場合、一般に、低屈折率層は、低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、前記の高屈折率層、中屈折率層)と共に用いられる。

【0121】

上記低屈折率層より高い屈折率を有する層を形成するための有機材料としては、熱可塑性皮膜(例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー)；熱低屈折率層形成組成物(例、メラミン皮膜、フェノール皮膜、またはエポキシ皮膜などを硬化剤とする皮膜組成物)；ウレタン形成性組成物(例、脂環式または芳香族イソシアネートおよびポリオールを組み合わせ)；およびラジカル重合性組成物(上記の化合物(ポリマー等)に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性皮膜またはプレポリマーを含む組成物)などを挙げることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記より高い屈折率を有する層は、有機材料中に分散した無機系微粒子も使用することができる。上記に使用される有機材料としては、一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いることができる。そのような材料として、上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル、アルキド皮膜、繊維素系重合体、ウレタン皮膜およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など、透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料を挙げることができる。

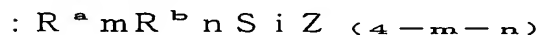
20

30

【0122】

さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は下記一般式で表される化合物、あるいはその加水分解生成物である。

【0123】



【0124】

(ここで R^a 及び R^b は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルまたはシアノで置換された炭化水素基を表し、 Z は、アルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン原子〜アシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表し、 $m+n$ が 1 または 2 である条件下で、 m 及び n はそれぞれ 0、1 または 2 である。)

40

【0125】

これらに分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち粉末または水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として、市販されている。これらをさらに上記の有機材料または有機ケイ素化合

50

物中に混合分散して使用する。

【0126】

上記より高い屈折率を有する層を形成する材料として、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料（例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物（例、キレート化合物）、無機ポリマー）を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ*i*-プロポキシド、チタンテトラ*n*-プロポキシド、チタンテトラ*n*-ブトキシド、チタンテトラ*sec*-ブトキシド、チタンテトラ*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ*sec*-ブトキシド及びジルコニウムテトラ*tert*-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物；ジイソプロポキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ジブトキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ジエトキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ビス（アセチルアセトンジルコニウム）、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物；さらには炭素ジルコニルアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低い上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することができる。

【0127】

高屈折率層の屈折率は、一般に1.70～2.20である。屈折率は、アッペ屈折率計を用いる測定や、層表面からの光の反射率からの見積もりにより求めることができる。高屈折率層の厚さは、5nm～10μmであることが好ましく、10nm～1μmであることがさらに好ましく、30nm～0.5μmであることが最も好ましい。高屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。具体的な高屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0128】

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50～1.70であることが好ましい。高屈折率層に無機微粒子とポリマーを用い、中屈折率層は、高屈折率層よりも屈折率を低めに調節して形成することが特に好ましい。中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0129】

〔その他の層〕

反射防止膜には、さらに、ハードコート層、防湿層、帯電防止層、下塗り層や保護層を設けてもよい。ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与するために設ける。ハードコート層は、透明支持体とその上の層との接着を強化する機能も有する。ハードコート層は、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマーやシリカ系化合物を用いて形成することができる。顔料をハードコート層に添加してよい。アクリル系ポリマーは、多官能アクリレートモノマー（例、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート）の重合反応により合成することが好ましい。ウレタン系ポリマーの例には、メラミンポリウレタンが含まれる。シリコン系ポリマーとしては、シラン化合物（例、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン）と反応性基（例、エポキシ、メタクリル）を有するシランカップリング剤との共加水分解物が好ましく用いられる。二種類以上のポリマーを組み

合わせて用いてもよい。シリカ系化合物としては、コロイダルシリカが好ましく用いられる。ハードコート層の強度は、1 kg 荷重の鉛筆硬度で、H以上である好ましく、2 H以上であることがさらに好ましく、3 H以上であることが最も好ましい。透明支持体の上には、ハードコート層に加えて、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【0130】

〔透明支持体〕

反射防止膜をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止膜は透明支持体（透明基材）を有することが好ましい。透明支持体としては、ガラス板よりもプラスチックフィルムの方が好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4~1.7であることが好ましい。透明支持体には、赤外線吸収剤あるいは紫外線吸収剤を添加してもよい。赤外線吸収剤の添加量は、透明支持体の0.01~20質量%であることが好ましく、0.05~10質量%であることがさらに好ましい。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持体に添加してもよい。無機化合物の例には、 SiO_2 、 TiO_2 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、タルクおよびカオリンが含まれる。透明支持体に、表面処理を実施してもよい。

【0131】

表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理およびオゾン酸化処理が含まれる。グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焰処理が好ましく、グロー放電処理と紫外線処理がさらに好ましい。

【0132】

〔反射防止膜の形成〕

反射防止膜が、単層又は前記のように多層の構成をとる場合は、各層は、ディップコート法、エアースナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書記載）により、塗布により形成することができる。二層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。反射防止膜の反射率は低いほど好ましい。具体的には450~650 nmの波長領域での平均反射率が2%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましく、0.7%以下であることが最も好ましい。反射防止膜（下記のアンチグレア機能がない場合）のヘイズは、3%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。反射防止膜の強度は、1 kg 荷重の鉛筆硬度で、H以上である好ましく、2 H以上であることがさらに好ましく、3 H以上であることが最も好ましい。

【0133】

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機

10

20

30

40

50

能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3～30%であることが好ましく、5～20%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

【0134】

反射防止膜表面に凹凸を形成する方法は、これらの表面形状を十分に保持できる方法であればいずれの方法でも適用できる。例えば、低屈折率層中に微粒子を使用し、それにより膜表面に凹凸を形成する方法（例えば、特開2000-271878号等）、低屈折率層の下層（高屈折率層、中屈折率層又はハードコート層）に比較的大きな粒子（粒径0.05～2 μ m）を少量（0.1～50質量%）添加して表面凹凸膜を形成し、その上にこれらの形状を維持して低屈折率層を設ける方法（例えば特開2000-281410号、同2000-95893号等）、低屈折率層表面に物理的に凹凸形状を転写（エンボス加工方法等）する方法（例えば特開平11-268800号）が挙げられる。

10

【0135】

反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用する。反射防止膜は、高屈折率層が画像表示装置の画像表示面側になるように配置する。

反射防止膜が透明支持体を有する場合は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。反射防止膜は、さらに、ケースカバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールド、ライトカバーやヘルメットシールドにも利用できる。

20

【0136】

【実施例】

以下に本発明を実施例により例証するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0137】

<グラフト共重合体の合成>

グラフト共重合体（GP）の合成例1：グラフト共重合体（GP-1）

下記構造のパーフルオロオレフィン共重合体（FP-1）50g、下記構造の反応性ポリシロキサンオリゴマー（SP-1）7.5g及びキシレン93gの混合物を温度120℃に加温した後、ドデシルジメチルアミン0.01gを加えて、6時間攪拌した。室温に冷却後、石油エーテル500ml中に再沈して、沈殿物を補集し、減圧下に乾燥して、収量49gの生成物を得た。得られた重合体の質量平均分子量（ポリスチレン換算のGPC測定値）は 5×10^4 であった。

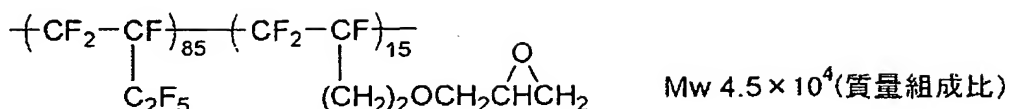
30

また、GPCヒストグラムで、オリゴマー（SP-1）に相当するピークは観察されなかった。

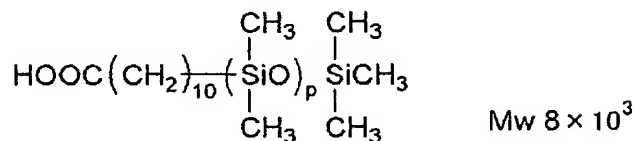
【0138】

【化16】

共重合体(FP-1)

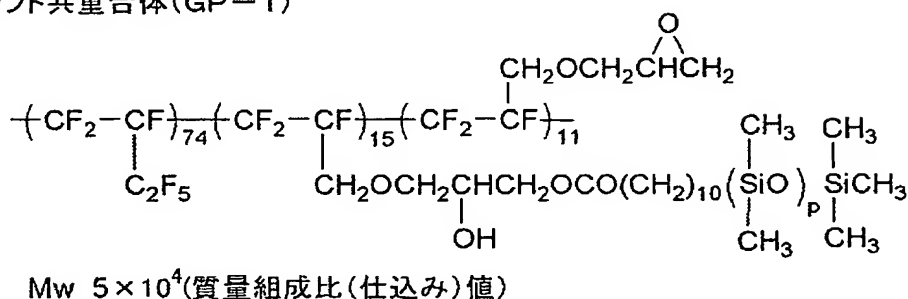


反応性シロキサンオリゴマー(SP-1)



10

グラフト共重合体(GP-1)



20

【0139】

グラフト共重合体(GP)の合成例2: グラフト共重合体(GP-2)

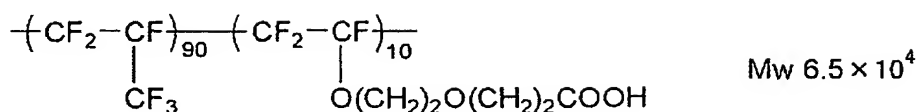
下記構造のパーフルオロオレフィン共重合体(FP-2) 50 g、下記構造の反応性シロキサンオリゴマー(SP-2) 12.5 g 及びテトラヒドロフラン 140 g の混合物を攪拌下に溶解した。次に、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 2 g、4-(N, N'-ジメチルアミノ)ピリジン 0.05 g 及びテトラヒドロフラン 3 g の混合溶液を10分間で滴下し、そのまま1時間攪拌し、その後、温度40℃に加温して、4時間攪拌した。ギ酸 1 g を加えて2時間攪拌後、析出物をセライトを用いてろ過してろ別し、沈降物を補集した。減圧乾燥して収量 53 g の生成物を得た。Mwは 7×10^4 であった。GPCヒストグラムで、オリゴマー(SP-2) 相当のピークは観察されなかった。

30

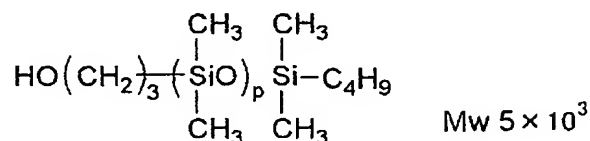
【0140】

【化17】

共重合体(FP-2)

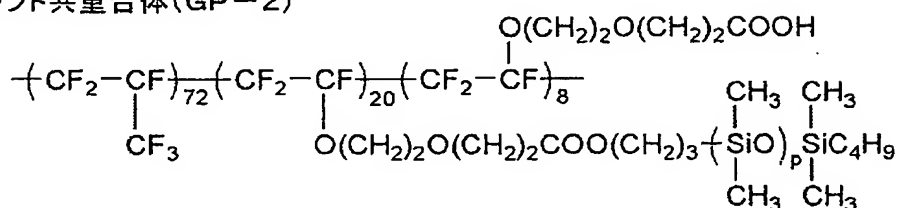


反応性シロキサンオリゴマー(SP-2)



10

グラフト共重合体(GP-2)



20

【0141】

グラフト共重合体(GP)の合成例3:グラフト共重合体(GP-3)

下記構造のパーフルオロオレフィン共重合体(FP-3) 50 g、下記構造の反応性シロキサンオリゴマー(SP-3) 10 g、ジプテルスズジラウリレート0.01 g及びトルエン140 gの混合物を温度80℃で4時間撹拌した。反応物を減圧(20~30 mmHg)下において、溶媒のトルエン約80 gを追いついて、濃縮した。

この反応物をn-ヘキサン500 ml中に再沈し、沈降物を補集し減圧乾燥して、収量50 gの生成物を得た。Mwは 6×10^4 であった。

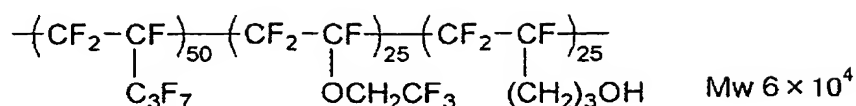
得られたGPCヒストグラムにおいて、オリゴマー(SP-3)相当のピークは観察されなかった。

30

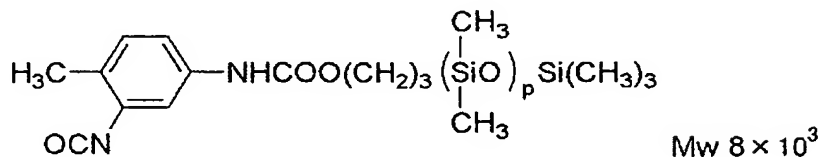
【0142】

【化18】

共重合体(FP-3)

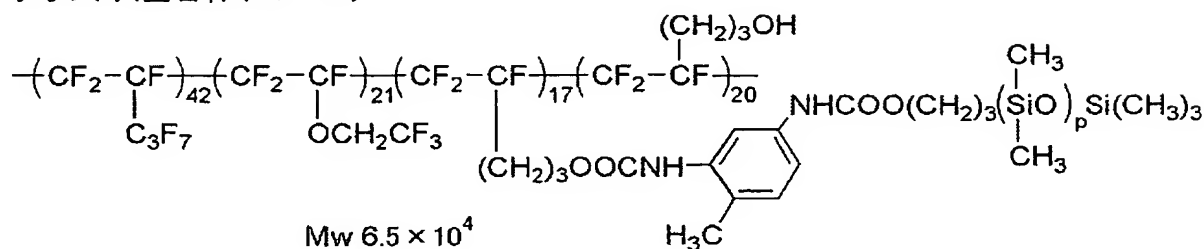


反応性シロキサンオリゴマー(SP-3)



10

グラフト共重合体(GP-3)



20

【0143】

グラフト共重合体(GP)の合成例4：グラフト共重合体(GP-4)

下記構造の反応性シリコンオリゴマー(SP-4) 8.5 g、メタンスルホン酸0.15 g 及びトルエン135 gの混合物を室温(25℃)で1時間攪拌した。次にこの混合物に、下記構造のパーフルオロオレフィン共重合体(FP-4) 50 gを加えて、更に6時間攪拌した。

反応生成物をリグロイン750 ml中に再沈し、沈降物を補集し減圧乾燥し収量50 gの生成物を得た。Mwは 7×10^4 であった。

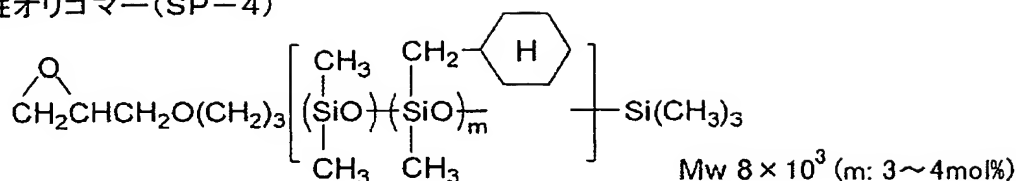
30

得られたGPCヒストグラムにおいて、オリゴマー(SP-4)相当のピークは観察されなかった。

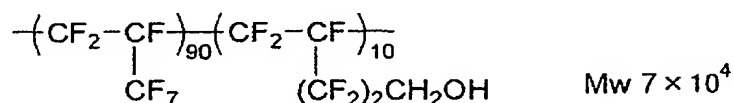
【0144】

【化19】

反応性オリゴマー(SP-4)

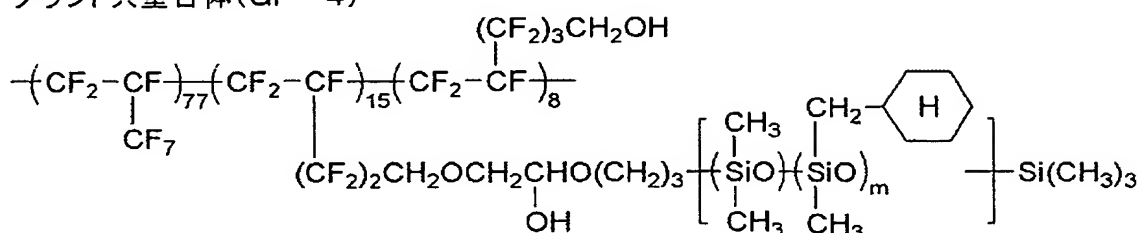


共重合体(FP-4)



10

グラフト共重合体(GP-4)



20

【0145】

グラフト共重合体 (GP) の合成例 5 : グラフト共重合体 (GP-5)

前記グラフト共重合体 (GP) の合成例 4 で得られたグラフト共重合体 (GP-4) 20 g、2-〔2-(カルボキシエチルカルボニルオキシ)〕エチルメタクリレート 2.5 g 及びテトラヒドロフラン 37 g の混合物を、室温で攪拌下に溶解した。これに、D. C. C. 1.0 g、4-(N, N-ジメチルアミノピリジン) 0.01 g 及びテトラヒドロフラン 3 g の混合溶液を 5 分間で滴下し、そのまま 2 時間攪拌した。更に温度 35℃ に加温して 3 時間攪拌した。

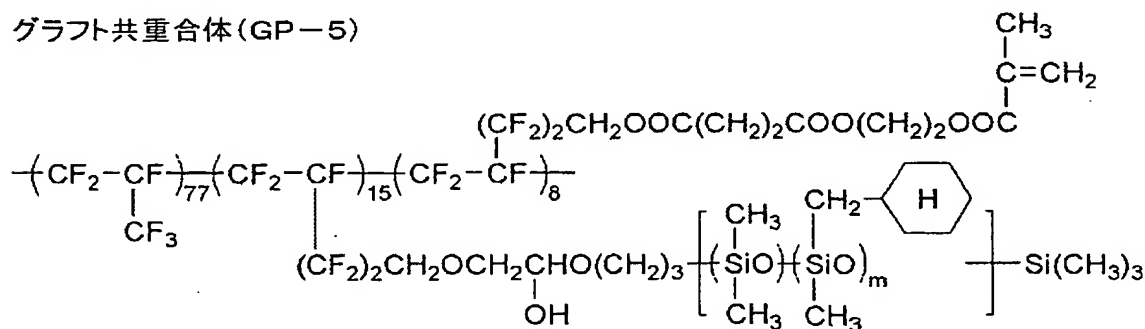
ギ酸 1 g を加えて 3 時間攪拌した後、セライトろ過にて析出物をろ別した後、n-ヘキサン 150 ml 中に再沈した。沈降物を補集し、減圧乾燥して Mw 7×10^4 の生成物を 15 g 得た。

30

【0146】

【化20】

グラフト共重合体(GP-5)



40

【0147】

グラフト共重合体 (GP) の合成例 6~10 : グラフト共重合体 (GP-6) ~ (GP-10)

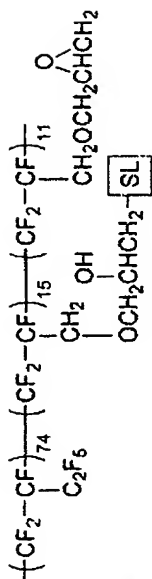
グラフト共重合体 (GP) の合成例 1 において、反応性シロキサンオリゴマー (SP-1) 7.5 g の代わりに、下記表-A記載の各シロキサンオリゴマー (SP-6) ~ (SP-10) 7.5 g を用いた他は、該合成例 1 と同様にして、各グラフト共重合体 (GP-6) ~ (GP-10) を得た。収量は 48 g ~ 50 g であり、各生成物の Mw は 4.5 ~

50

【 0 1 4 8 】

【表 1】

A-1



グラフト共重合体の合成例	グラフト共重合体 (GP)	反応性シロキサンオリゴマー (SP)	グラフト共重合体 (GP) 中の -SL-
6	GP-6	(SP-6) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\left(\text{SiO}\right)_p\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9$ $\text{Mw } 5 \times 10^3$	$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\left(\text{SiO}\right)_p\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9$
7	GP-7	(SP-7) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_3\text{H}_6\left(\text{OSi}\right)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Mw } 6 \times 10^3$	$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_3\text{H}_6\left(\text{OSi}\right)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
8	GP-8	(SP-8) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\left[\text{SiO}\left(\text{CH}_3\right)\right]_{m1}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Mw } 8 \times 10^3 \quad m1:2 \sim 3\text{mol}\%$	$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\left[\text{SiO}\left(\text{CH}_3\right)\right]_{m1}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
9	GP-9	(SP-9) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\left[\text{SiO}\left(\text{CH}_3\right)\right]_{m2}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Mw } 1 \times 10^4 \quad m2:10\text{mol}\%$	$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\left[\text{SiO}\left(\text{CH}_3\right)\right]_{m2}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
10	GP-10	(SP-10) $\text{HOOCCH}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\left[\text{SiO}\left(\text{CH}_3\right)\right]_{m3}\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{Mw } 8 \times 10^3 \quad m3:2 \sim 3\text{mol}\%$	$-\text{OOCCH}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\left[\text{SiO}\left(\text{CH}_3\right)\right]_{m3}\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

【 0 1 4 9 】

グラフト共重合体 (GP) の合成例 11 ~ 15 : グラフト共重合体 (GP-11) ~ (GP-15)

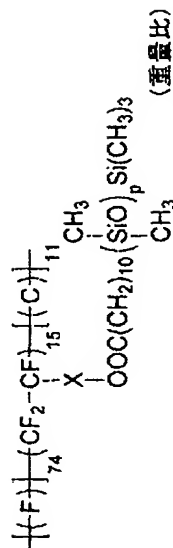
グラフト共重合体 (GP) の合成例 1 において、パーフルオロオレフィン共重合体 (FP-1) 50 g の代わりに、各相当する各共重合体 (FP) を 50 g 用いた他は該合成例 1

と同様にして、表-Bに記載する通りのグラフト共重合体（GP-11）～（GP-15）を合成した。収量は48g～50gの範囲であり、各生成物のMwは4～7×10⁴の範囲であった。また、各生成物のGPCヒストグラムにおいてオリゴマー（SP-1）に相当するピークは観察されなかった。

【0150】

【表2】

表-B



グラフト共重合体の名称	グラフト共重合体 (GP)	成分 (F) (重量比)	-X-	成分 (C)
11	GP-11	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_{56}\text{-(CF}_2\text{-CF)-}_{18}\text{-OCH}_3$	$\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	$\text{-CF}_2\text{-CF-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$
12	GP-12	$\text{-(CF}_2\text{-CF)-}_{39}\text{-(CF}_2\text{-CF)-}_{35}\text{-OC}_2\text{F}_5$ CF_3	$\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	$\text{-CF}_2\text{-CF-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{(CF}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$
13	GP-13	$\text{-(CF}_2\text{-CF)-}_{44}\text{-(CF}_2\text{-CF)-}_{30}\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{OCF}_3$ C_2F_5	$\text{-O-(CF}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	$\text{-CF}_2\text{-CF-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O(CF}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$
14	GP-14	$\text{-(CF}_2\text{-CF)-}_{74}\text{-CF}_3$	$\text{-OCF}_2\text{CFO(CF}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	$\text{-CF}_2\text{-CF-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OCF}_2\text{CFO(CF}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$
15	GP-15	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_{44}\text{-(CF}_2\text{-CF)-}_{30}\text{-CH}_2\text{CF}_3$	$\text{-O(CF}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	$\text{-CF}_2\text{-CF-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O(CF}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$

【0151】

実施例1及び比較例1～3

<ハードコート層用塗布液の調製>

ペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA（商品名）、日本化薬（株）製）125gおよびウレタンアクリレー

10

20

30

40

50

トオリゴマー（UV-6300B（商品名）、日本合成化学工業（株）製）125gを、439gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907（商品名）、チバガイギー社製）7.5gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX（商品名）、日本化薬（株）製）5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、1ミクロンメッシュのフィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0152】

<中屈折率層用塗布液の調製>

下記内容の二酸化チタン分散物49.60gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA（商品名）、日本化薬（株）製）を18.08g、光重合開始剤（イルガキュア907（商品名）、チバガイギー社製）を0.920g、光増感剤（カヤキュア-DETX（商品名）、日本化薬（株）製）を0.307gおよびメチルエチルケトンを230.0gおよびシクロヘキサノン500g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層の塗布液を調製した。

【0153】

（二酸化チタン分散物の調製）

コア/シェル構造の二酸化チタン微粒子（TTO-55B（商品名）、シェル材料；アルミナ粒子全体の9質量%、石原産業（株）製）30質量部、市販のアニオン性モノマー（PM-21（商品名）、日本化薬（株）製）4.5質量部、市販のカチオン性モノマー（DMAEA（商品名）、（株）興人）0.3質量部およびシクロヘキサノン65.2質量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、質量平均径53nmの二酸化チタン分散物を調製した。

【0154】

<高屈折率層用塗布液の調製>

上記二酸化チタン分散物110.0gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA、日本化薬（株）製）6.29g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.520g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）0.173g及びメチルエチルケトン230.0gおよびシクロヘキサノン460.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して高屈折率層の塗布液を調製した。

【0155】

<低屈折率層用塗布液（Ln-1）の調製>

本発明のグラフト共重合体（GP-1）5.4g、コロイダルシリカMEK-ST（平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%のメチルエチルケトン分散物、日産化学工業（株）製）2.2g（固形分量として）、エポキシ系硬化剤DEX314（ナガセ化成工業（株）製）1.1g（固形分量として）、パラトルエンスルホン酸0.35g及びメチルエチルケトン200gの混合物を攪拌した。その後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して低屈折率層用塗布液（Ln-1）を調製した。

【0156】

〔実施例1〕

<反射防止膜（F-1）の作製>

厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-DU、富士写真フイルム（株）製）上に、上記のハードコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6μmのハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、上記中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.70、膜厚70nm、TTB-55B、21体積%）を形成した。中屈折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.95、膜厚75nm、TTB-55B、5

1 体積%)を形成した。高屈折率層の上に、上記の低屈折率層用塗布液 (L n - 1) をバーコーターを用いて硬化後の膜厚が 85 nm となるように塗布した。塗布後に 1 分間風乾し、その後、120℃で10分間加熱し、その後室温まで放冷して低屈折率層を形成し、反射防止膜 (F - 1) を作製した。

【0157】

[比較例1]

実施例1において、低屈折率層用塗布液 (L n - 1) の代わりに、下記内容の比較用塗布液 (L n - R 1) を用いた他は、実施例1と同様に攪拌して、反射防止膜 (F R - 1) を作製した。

【0158】

<比較用低屈折率層用塗布液 (L n - R 1) の調製>

上記低屈折率層用塗布液 (L n - 1) の調製において、グラフト共重合体 (G P - 1) 5.4 g の代わりに、前記グラフト共重合体 (G P) の合成例2で用いたパーフルオロオレフィン共重合体 (F P - 2) 4.6 g 及び前記グラフト共重合体 (G P) の合成例1で用いた反応性ポリシロキサンオリゴマー (S P - 1) 0.8 g を用いた他は、上記塗布液 (L n - 1) の調製方法と同様にして塗布液 (L n - R 1) を調製した。

【0159】

[比較例2]

実施例1において、低屈折率層用塗布液 (L n - 1) の代わりに、下記内容の比較用塗布液 (L n - R 2) を用いた他は、実施例1と同様に攪拌して、反射防止膜 (F R - 2) を作製した。

【0160】

<低屈折率層用塗布液 (L n - R 2) の調製>

低屈折率層用塗布液 (L n - 1) の調製において、グラフト共重合体 (G P - 1) 5.4 g の代わりに、前記グラフト共重合体 (G P) の合成例1で用いたパーフルオロオレフィン共重合体 (F P - 1) 5.4 g を用いた他は、上記塗布液 (L n - 1) の調製方法と同様にして比較用塗布液 (L n - R 2) を調製した。

【0161】

[比較例3]

実施例1において、低屈折率層用塗布液 (L n - 1) の代わりに、下記内容の比較用塗布液 (L n - R 3) を用いた他は、実施例1と同様に攪拌して、反射防止膜 (F R - 3) を作製した。

【0162】

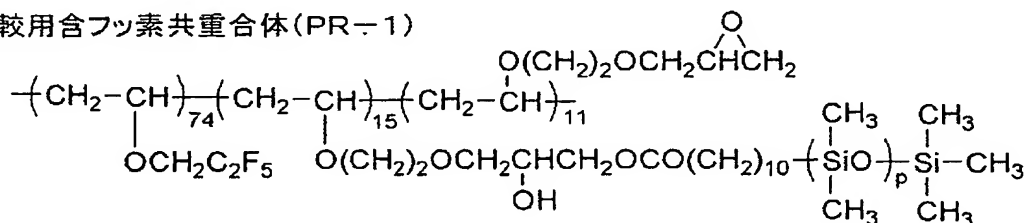
<低屈折率層用塗布液 (L n - R 3) の調製>

低屈折率層用塗布液 (L n - 1) において、グラフト共重合体 (G P - 1) 5.4 g の代わりに、下記構造の比較用含フッ素共重合体 (P R - 1) 5.4 g を用いた他は、塗布液 (L n - 1) の調製方法と同様にして塗布液 (L n - R 3) を調製した。

【0163】

【化21】

比較用含フッ素共重合体 (P R - 1)



Mw 8×10^4 (ポリシロキサン部の Mw 5×10^4)

【0164】

<反射防止膜の評価>

こうして得られた第1～4層を塗設した各膜（実施例1及び比較例1～3）について、下記性能評価を実施し、その結果を表-Cに記載した。

【0165】

(1) 平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650nmの鏡面平均反射率を用いた。

【0166】

(2) 鉛筆硬度評価

反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS K5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。

【0167】

(3) 耐傷性試験

膜表面をスチールウール#0000を用いて、200gの荷重下で10回擦った後に、傷のつくレベルを確認した。判定は次の基準に従った。

全くつかない : ○

細かい傷がつく : △

傷が著しい : ×

【0168】

(4) 水滴滑溶性

反射防止膜を蒸留水中に浸し、超高速洗浄機中で1分間洗浄した後、風乾し、25℃、65%RHの環境下で、傾斜摩擦計HEIDON 47L-388（新東科学（株）製）を用いて、サンプル表面に5μlの蒸留水の水滴を滴下し、水滴の転がる角度を測定した。

【0169】

(5) 防汚性

サンプル表面に指紋を付着させてから、それをベンコットン（旭化成（株）製）で拭き取った時の状態を観察して、以下の基準で評価した。

◎：簡単に拭き取れる。

○：しっかり擦れば拭き取れる。

△：一部が拭き取れずに残る。

×：殆んど拭き取れずに残る。

【0170】

【表3】

表-C

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
平均反射率	3.5	3.8	3.1	3.8
鉛筆硬度	3H	2H以下	2H	3H
耐傷性	○	×	×	○
水滴滑溶性	5度	40度以上	40度以上	40度以上
防汚性	◎	×	○	△

【0171】

本発明の反射防止膜（F-1）の各特性は良好であった。即ち、膜の硬度、耐傷性も実用上十分な性能を示した。更に、微小水滴が表面に付着しても、わずか5度の傾斜角度で滑り落ちた。この事は、液滴の耐付着性が極めて良好なことを示している。又、指紋等の油性汚れに対しても、極めて簡単に除去できた。

一方、本発明のグラフト共重合体（GP）の出発原料であるポリマー（FP-1）とポリシロキサン（SP-1）をブレンドして硬膜した比較例1の反射防止膜（FR-1）はポリシロキサン成分が表面移行し、膜の強度が著しく低下してしまった。

また、ポリマー（FP-1）を硬膜した比較例2の反射防止膜（FR-2）は、膜表面の防汚性は良好であったが、水滴滑落性は40度以上と極めて大きかった。

更に、側鎖にのみフッ素成分を含有する比較用ポリマー（RP-1）を用いて硬膜した比較例3の反射防止膜（FR-3）は、膜強度は充分となったが、液滴滑落性は40度以上と大きく、防汚性も不充分であった。

以上のことから、本発明のグラフト共重合体（GP）を硬化して形成された反射防止膜のみの優れた性能を示すことがわかる。

【0172】

実施例2

<ハードコート層用塗布液Bの調製>

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）250gを、439gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝50／50質量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）7.5gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。なお、この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。さらにこの溶液を孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液Bを調製した。

【0173】

<防眩性ハードコート層用塗布液Aの調製>

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）91g、粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液（デソライトZ-7041、JSR（株）製）199g、および粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液（デソライトZ-7042、JSR（株）製）19gを、52gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝54／46質量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバファインケミカルズ（株）製）10gを加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらに、この溶液に、個数平均粒径1.99μm、粒径の標準偏差0.32μm（個数平均粒径の16%）の架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200HS（SX-200Hの風力分級品）、綜研化学（株）製）20gを80gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝54／46質量%の混合溶媒に高速ディスペにて5000rpmで1時間攪拌分散し、孔径10μm、3μm、1μmのポリプロピレン製フィルター（それぞれPPE-10、PPE-03、PPE-01、いずれも富士写真フイルム（株）製）にてろ過して得られた分散液29g（5.0μm以上の粗大粒子を含有する割合は0個／1×10¹⁰個）を添加、攪拌した後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層用塗布液Aを調製した。

【0174】

<低屈折率層用塗布液（Ln-2）の調製>

本発明の上記グラフト共重合体（GP-3）6.5g、コロイダルシリカ MEK-ST 2.2g（固形分量として）、イソホロンジイソシアナート2.5g、テトラブトキシチタネート0.02g及びメチルエチルケトン200gの混合物を攪拌した。その後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液（Ln-2）を調製した。

【0175】

<反射防止膜（F-2）の作製及び評価>

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（商品名：TAC-TD80U、富士

10

20

30

40

50

写真フィルム（株）製）に、上記のハードコート層用塗布液Dをバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4μmのハードコート層を形成した。その上に、上記防眩層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5μmの防眩層を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液（Ln-1）をバーコーターを用いて塗布し、風乾（1分間）の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。

得られた反射防止膜（F-2）について、実施例1に記載の試験項目について評価した。その結果は実施例1と同等の性能を示し、良好であった。

10

【0176】

実施例3～8

実施例1において用いた低屈折率層用塗布液（Ln-1）の代わりに、下記内容の各塗布液を用いた他は、実施例1と同様にして各反射防止膜を作成した。

【0177】

<各低屈折率層用塗布液の調製>

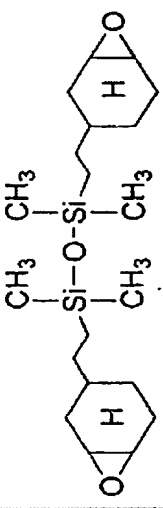
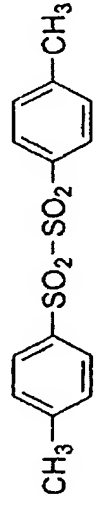

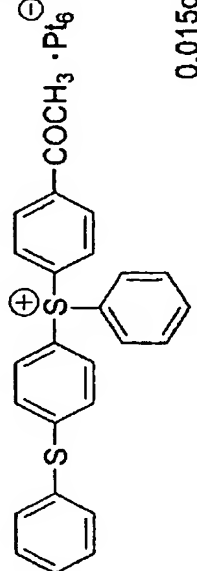
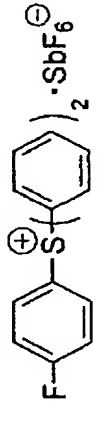
表-Dに記載の通りの本発明のグラフト共重合体（GP）、硬化剤及び／又は硬化促進剤、並びにコロイダルシリカ MEK-ST 2.2g（固形分量として）及びメチルエチルケトン200gの混合物を攪拌した。その後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、各低屈折率層用塗布液（Ln-3）～（Ln-8）を調製した。

20

【0178】

【表4】

表-D

実施例	反射防止膜	低屈折率 層用塗布 液 Ln	グラフト 共重合体 GP	硬化剤	硬化促進剤
3	F-3	Ln-3	GP-6 6.0g	エポキシ系硬化剤 DEX314 1.2g	パラートルエンスルホン酸 0.02g
4	F-4	Ln-4	GP-7 5.5g	 1.5g	 0.01g
5	F-5	Ln-5	GP-4 6.2g	イソシアネート系硬化剤タケネート DHO (武田薬品工業(株)製) 1.3g	—
6	F-6	Ln-6	GP-9 6.0g	 1.7g	 0.015g
7	F-7	Ln-7	GP-10 5.8g	トリメチロールプロパン ポリグリシジルエーテル 1.2g	 0.01g
8	F-8	Ln-8	GP-11 6.8g	シクロヘキシルジイソシアネート 1.8g	テトラブトキシチタネート 0.01g

【0179】

得られた各膜について、実施例1と同様にして各性能を評価した。実施例3～8の各膜は、いずれも実施例1と同等の性能を示し、良好であった。

【0180】

10

20

30

40

50

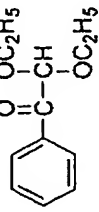
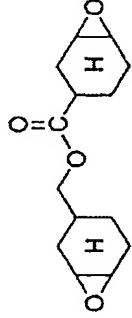
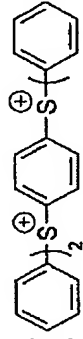
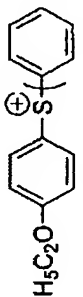

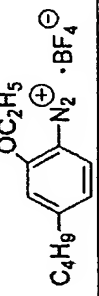
実施例 9 ～ 14

実施例 1 において用いた低屈折率層 (L n - 1) において、グラフト共重合体 (G P - 1) 5.4 g、硬化剤 D E X 3 1 4 1.1 g 及びパラトルエンスルホン酸 0.35 g の代わりに、下記表 - E に記載の各グラフト共重合体 (G P)、硬化剤及び硬化促進剤を用いた他は、実施例 1 と同様にして低屈折率相溶塗布液 (L n - 9) ～ (L n - 14) を調製した。次いで、実施例 1 における反射防止膜の作製において、加熱の代わりに紫外線を照射した後、120℃で10分間加熱する操作を行ない、各反射防止膜 (F - 9) ～ (F - 14) を作製した。

【0181】

【表 5】

表-E

実施例	反射防止膜	低屈折率層用塗布液 Ln	グラフト共重合体 GP	硬化剤	硬化促進剤
9	F-9	Ln-9	GP-5 5.5g	シクロヘキシルメタクリレート 0.7g ジエチレングリコールジメタクリレート 0.4g	 0.01g
10	F-10	Ln-10	GP-8 6.0g	 1.0g	 ·2PF ₆ ⁻ 0.012g
11	F-11	Ln-11	GP-10 5.5g	CH ₂ =CHO(CH ₂) ₂ OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O(CH ₂) ₂ OCH=CH ₂ 1.2g	 ·SbF ₆ ⁻
12	F-12	Ln-12	GP-11 5.6g	CH ₂ =C(CH ₃)-COOCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O(CH ₂) ₂ OCH=CH ₂ 0.6g CH ₂ =C(CH ₃)-COO(CH ₂) ₂ C ₄ H ₉ 0.6g	 0.005g/0.005g
13	F-13	Ln-13	GP-13 5.8g	DEX-314 1.2g	 ·BF ₄ ⁻ 0.01g
14	F-14	Ln-14	GP-14 5.0g	CH ₂ =C(CH ₃)-COOCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O(CH ₂) ₂ OCH=CH ₂ 0.6g CF ₃ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ 0.8g	パラトルエンスルホン酸 0.01g

【0182】

得られた各膜について、実施例1と同様にして各性能を評価した。実施例9～14の各膜は、いずれも実施例1と同等の性能を示し良好であった。

【0183】

実施例15

実施例2において用いた低屈折率層用塗布液(Ln-2)の代わりに、下記内容の低屈折率層用塗布液(Ln-15)を用いた他は、実施例2と同等にして反射防止膜(F-15)を作製した。

【0184】

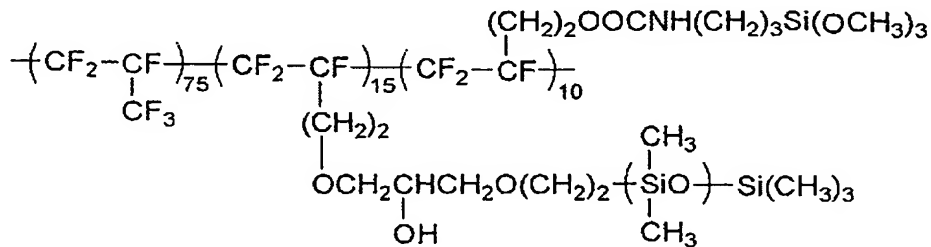
<低屈折率層用塗布液 (Ln-15) の調製>

下記構造のグラフト共重合体 (GP-16) 5.0 g、コロイダルシリカ MEK-ST を 2.0 g、メチルトリメトキシシラン 2.5 g、アセチルアセテート Zr 塩 0.01 g 及びメチルエチルケトン 150 g の混合物を 1 時間攪拌した。その後、孔径 1 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 (Ln-15) を調製した。

【0185】

【化22】

グラフト共重合体 (GP-16)



Mw 6×10^4 (ポリシロキサン部の Mw 8×10^3)

【0186】

得られた反射防止膜 (F-15) を、実施例 1 と同様にして性能を評価した。その結果は、実施例 2 の膜と同等の性能を示した。

【0187】

実施例 16

実施例 1 ~ 15 で得られた各反射防止膜を用いて防眩性反射防止偏光板を作成した。

これらの各偏光板を用いて反射防止層を最表面に配置した液晶表示装置を作成した。各表示装置の何れも、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有し、色むらも発生せず、指紋付も良好であった。

【0188】

【発明の効果】

本発明によれば、反射率が低く、耐擦傷性と防汚性に優れた反射防止膜を得ることができる。更に、本発明の反射防止膜は、耐久性、耐候性に優れている。また、本発明の反射防止膜は塗布型であり、大量生産に適しており、また、被接触媒体に対するシリコン成分の転写が起こらない。

本発明の反射防止膜を設けることにより、反射が有効に防止されたフィルムまたは画像表示装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の反射防止膜が複合膜である場合の層構成の例示する断面模式図であり、(a) は 4 層構成、(b) は 5 層構成、(c) は 3 層構成の例を示す。

【符号の説明】

- 1 低屈折率層
- 2 高屈折率層
- 3 ハードコート層
- 4 透明支持体
- 5 中屈折率層
- 6 防眩性ハードコート層

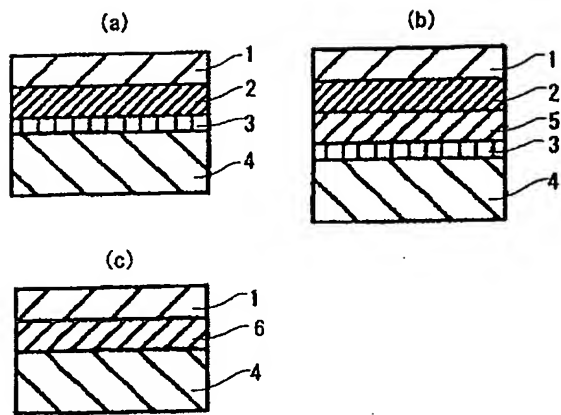
10

20

30

40

【図 1】



 フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/1335	C 0 8 J 7/04 C E Z	4 J 0 3 1
// C 0 8 F 290/06	G 0 2 F 1/1335	4 J 0 3 5
C 0 8 G 77/442	C 0 8 F 290/06	
C 0 8 L 101:00	C 0 8 G 77/442	
	C 0 8 L 101:00	

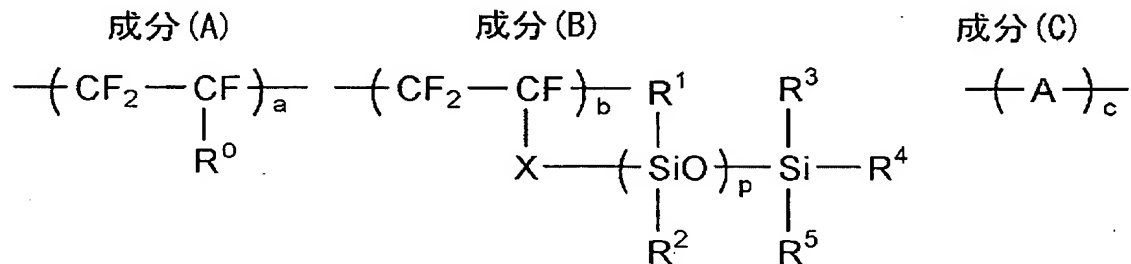
(72) 発明者 加藤 栄一

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2H091 FA37X FB02 GA01 LA02 LA16
 2K009 AA04 AA05 AA06 AA15 CC09 CC24 CC26 CC42 EE02
 4F006 AA02 AB19 AB39 AB52 BA14 CA05 DA04 EA03
 4F100 AA20 AA21 AJ06 AK17A AK25 AK79A AL04A AR00B BA02 BA05
 BA07 EH46A EJ08A GB41 JN01B JN18A
 4J027 AF01 AJ02 BA04 BA05 BA07 BA13 BA17 CB10 CC05 CD08
 4J031 AA14 AA59 AB01 AC03 AC04 AC08 AD01 AF21
 4J035 BA02 CA08M CA08U CA082 CA09U CA092 CA11U CA112 CA16M CA161
 CA21U CA212 GA02 GB05 GB08 LA03 LB20

【要約の続き】

一般式 (I)



【選択図】 なし